



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Micheline Bechtold

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
PRATA E APLICAÇÃO COMO AGENTE BIOCIDA EM TINTA
POLIURETÂNICA HIDROSSOLÚVEL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. César Vitório Franco

Florianópolis

2011

**Síntese e caracterização de nanopartículas de prata e aplicação
como agente biocida em tinta poliuretânica hidrossolúvel**

Por

Micheline Bechtold

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
orientador

Prof. Dr. Cesar Vitorio Franco
co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
coordenador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Agenor Furigo Jr.

Dr^a. Denise Esteves Moritz

Prof^a. Dr^a. Hérica Aparecida Magosso

Florianópolis, 19 de maio de 2011

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, Lauro, que mesmo não estando fisicamente comigo na finalização dessa trajetória, sempre me acompanha inspirando-me em todas as decisões importantes da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais esta etapa vencida e por estar sempre comigo me dando força e sabedoria.

Ao professor Antônio Augusto pela dedicação e apoio destinados à orientação deste trabalho.

Ao professor César também pela orientação e apoio, disponibilizando seu laboratório de pesquisa, empresa e pessoal para a concretização dos meus estudos.

A professora Cleide do LABCAL por toda a assessoria e realização dos ensaios microbiológicos.

Ao Raphael e Franciele do LabSiN por todo suporte e orientação na realização dos ensaios.

A WEG TINTAS, pela oportunidade cedida de suas dependências e equipamentos na execução da parte experimental desse estudo.

A TNS pela colaboração e parceria, cedendo amostras, material técnico e compartilhando conhecimento.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por ser sempre solícito e atencioso.

Aos meus pais, pela motivação e carinho.

Ao meu namorado, pela paciência, compreensão e apoio.

Aos meus amigos distantes, mas mesmo assim sempre presentes, pelo carinho e apoio.

RESUMO

As diferentes substâncias químicas orgânicas presentes nas formulações das tintas constituem substratos para o crescimento microbiano. Diferentes tipos de micro-organismos podem crescer nesses substratos se houverem condições ambientes favoráveis, comprometendo as funções decorativas e protetoras das tintas. Para evitar o crescimento microbiano são adotadas medidas preventivas por meio do emprego de biocidas na composição dessas tintas. O objetivo principal desse trabalho é avaliar o efeito biocida de nanopartículas de prata em tinta de composição poliuretânica hidrossolúvel. As nanopartículas de prata em fase aquosa foram preparadas por redução química, com as concentrações teóricas de 300, 500 e 1000 ppm e estabilizadas por dois agentes poliméricos diferentes, PVA e PVP. A caracterização deste insumo nanoparticulado foi realizada por espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espalhamento de luz dinâmico (DLS), análises do potencial zeta e microscopia de transmissão eletrônica (MET). As dispersões de nanopartículas de prata sintetizadas se mostraram totalmente compatíveis com a tinta testada. Nos ensaios de estabilidade, tanto de prateleira como acelerada, foi verificado que a adição das dispersões de nanopartículas na tinta não proporciona qualquer tipo de instabilidade ao sistema. No filme de tinta aplicado avaliou-se o efeito das nanopartículas de prata no amarelecimento e variação do brilho através da exposição dos corpos de prova à radiação UV-B e posterior análise de espectrofotometria de cor e medidas do brilho. Foi verificado que o insumo de nanopartículas de prata não tem efeito sobre o brilho do filme de tinta, porém induz ao amarelecimento do mesmo. Nas concentrações testadas, verificaram-se resultados positivos para os ensaios de proteção “*in-can*” e de resistência a bactérias, para ambas as tintas preparadas com nanopartículas de prata, tanto com encapsulantes PVA quanto PVP. No ensaio de resistência a fungos, porém, ambas as tintas não apresentaram efeito inibitório satisfatório. Através da análise por espectroscopia de massa da água residual da imersão de painéis aplicados com a tinta contendo as nanopartículas de prata verificou-se que as nanopartículas não tendem a lixiviar, não comprometendo, assim, o meio ambiente e fazendo com que a tinta mantenha as propriedades biocidas por mais tempo.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Nanopartículas de prata. Tintas bactericidas.

ABSTRACT

The different organic chemicals present in the paint formulations are substrates for microbial growth. Different types of microorganisms can grow in these substrates if they find favorable environmental conditions, compromising the decorative and protective functions of the paints. To prevent microbial growth are adopted preventive measures through the use of biocides in the composition of these paints. The main objective of this research is to evaluate the biocidal effect of silver nanoparticles in water-soluble polyurethane paint composition. The silver nanoparticles in aqueous phase were prepared by chemical reduction with the theoretical concentrations of 300, 500 and 1000 ppm and stabilized by two different polymers, PVA and PVP. The characterization of this nanoparticulate material was carried out by UV-Vis spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), dynamic light scattering (DLS), zeta potential analysis and transmission electron microscopy (TEM). The dispersions of silver nanoparticles synthesized were completely compatible with the paint tested. In stability testing was found that the addition of dispersions of nanoparticles in the paint does not offer any sort of instability to the system. In the cured film was evaluated the effect of silver nanoparticles in yellowing and gloss variation by exposing the samples to UV-B and subsequent analysis of spectrophotometry and color glossmeter. It was found that the silver nanoparticles have no effect on the gloss of the paint film, but leads to yellowing. At the concentrations tested, was found positive results for tests of in-can protection and resistance to bacteria, for both PVA and PVP paints. In the test for fungi resistance, however, the paints showed no satisfactory inhibitory effect. The wastewater analysis of the immersion samples applied with the coating containing silver nanoparticles showed that the silver nanoparticles do not tend to leach, not attacking the environment and staying in paint film longer.

Keywords: Nanotechnology. Silver nanoparticles. Antibacterial paints.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparativo entre o tamanho das partículas de soluções verdadeiras, soluções coloidais e sistemas heterogêneos (FEYNMAN, 1992).....	32
Figura 2: Dispersão coloidal de ouro em vermelho e dispersão coloidal de prata em amarelo.....	33
Figura 3: Esquema ilustrativo de formação de nanopartículas de ouro (KLABUNDE, 2001).....	33
Figura 4: Esquema ilustrando a diferença entre os processos de fusão (A), no qual duas partículas juntam-se gerando outra maior; e de coalescência (B), no qual as duas partículas se encostam uma na outra (BONIFÁCIO, 2006).....	34
Figura 5: Formação da dupla camada decorrente da adsorção dos íons do estabilizante (KLABUNDE, 2001).....	34
Figura 6: Energia potencial de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais. (KLABUNDE, 2001).....	35
Figura 7: Esquema do <i>plasmon</i> ressonante. (LIZ~MARZÁN, 2004). ..	36
Figura 8: Esquema ilustrando a redução de íons de prata por etileno glicol (I), a formação de aglomerados (clusters) de prata (II), a nucleação de sementes (III), e o crescimento das sementes em nanocubos, nanofios e nanoesferas. (WILEY <i>et al.</i> , 2005)	38
Figura 9: Ilustração do efeito do íon prata em células de microorganismos. (SONAI, 2008).....	39
Figura 10: Sistema de pintura com <i>primer</i> , intermediária e acabamento. (GNECCO, 2003)	41
Figura 11: Componentes básicos de uma tinta (GNECCO, 2003).	42
Figura 12: Efeitos da contaminação microbiana de uma tinta.....	46
Figura 13: Pintura afetada pelo crescimento microbiano.	47
Figura 14: Representação do grid (SONAI, 2008).	54
Figura 15: Esquema de funcionamento de um microscópio de transmissão (SONAI, 2008).....	55
Figura 16: Micrografia de MET por campo claro	55
Figura 17: Micrografia de MET por campo escuro.....	56

Figura 18: Micrografia de MET por difratometria.....	56
Figura 19: Espaço de cor CIELAB	63
Figura 20: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da dispersão original PVA 300 ppm.	67
Figura 21: Histograma das NPAg diluídas da dispersão original PVA 300.....	68
Figura 22: Distribuição do potencial zeta das NPAg diluídas da dispersão original PVA 300.	68
Figura 23: Micrografias de MET da solução PVA 300 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.	69
Figura 24: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVA300 a partir da imagem de MET	70
Figura 25: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da dispersão original PVA 500 ppm.	71
Figura 26: Histograma das NPAg diluídas da dispersão original PVA 500.....	71
Figura 27: Distribuição do potencial zeta das nanopartículas de prata diluídas da dispersão original PVA 500.	72
Figura 28: Micrografias de MET da solução PVA 500 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.	72
Figura 29: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVA500 a partir da imagem de MET	73
Figura 30: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da solução original PVA1000 ppm.	74
Figura 31: Histograma das NPAg diluídas da solução original PVA1000 ppm.....	74
Figura 32: Distribuição do potencial zeta das NPAg PVA 1000.	75
Figura 33: Micrografias de MET da solução PVA 1000 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.	75
Figura 34: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da solução original PVP 300 ppm.	76
Figura 35: Histograma das NPAg diluídas da solução original PVP 300.	77
Figura 36: Distribuição do potencial zeta das NPAg PVP 300.....	77
Figura 37: Micrografias de MET da solução PVP 300 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.	78

Figura 38: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVP300 a partir da imagem de MET.....	78
Figura 39: Espectro de UV-visível das nanopartículas de prata diluídas da solução original PVP 500 ppm.....	79
Figura 40: Histograma das NPAg diluídas da dispersão original PVP 500	80
Figura 41: Distribuição do potencial zeta das NPAg diluídas da dispersão original PVP 500.	80
Figura 42: Micrografias de MET da solução PVP 500 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria	81
Figura 43: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVP500 a partir da imagem de MET.....	81
Figura 44: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da solução original PVP 1000 ppm.	82
Figura 45: Histograma das NPAg diluídas da solução original PVP 1000.	83
Figura 46: Distribuição do potencial zeta das nanopartículas de prata PVP 1000.....	83
Figura 47: Micrografias de MET da solução PVP 1000 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.	84
Figura 48: Da esquerda para a direita, soluções com PVA com 300, 500 e 1000 ppm e soluções com PVP com 300, 500 e 1000 ppm.	86
Figura 49: Coloração de uma dispersão de NPAg livre de aglomerados.	86
Figura 50: Curva típica do potencial Zeta versus pH (Malvern Instruments).	90
Figura 51: Diferença de cor das tintas devido às NPAg. (a) componente A referência e (b) componente A PVA, (c) componente A PVP... ..	92
Figura 52: Diferença de cor dos filmes aplicados devido às NPAg. (a) componente A PVA, (b) componente A referencial negativo, (c) componente A PVP.	94
Figura 53: Resultados do ensaio de preservação “in-can” no 28º dia de teste.....	98
Figura 54: Resultado dos testes de resistência a fungos sem lixiviação, (a) referencial negativo, (b) referencial positivo, (c) amostra PVP500 e (d) amostra PVA500.....	100

Figura 55: Resultado dos testes de resistência a fungos com lixiviação,
(a) referencial negativo, (b) referencial positivo, (c) amostra
PVP500 e (d) amostra PVA500..... 100

Figura 56: Interface do software de ICP-MS utilizado para avaliar a
lixiviação das NPAG do filme de tinta curado..... 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características para o crescimento de micro-organismos (MATTEUCCI, 2009).....	45
Tabela 2: Reagentes utilizados nos ensaios.....	49
Tabela 3: Identificação das dispersões de NPAg sintetizadas.....	50
Tabela 4: Formulação dos componentes A	58
Tabela 5: Propriedades da emulsão acrílica hidroxilada utilizada na preparação dos componentes A	58
Tabela 6: Formulação do componente B.....	59
Tabela 7: Propriedades do poliisocianato utilizado no componente B..	59
Tabela 8: Resultados comparativos dos ensaios de caracterização das NPAg	85
Tabela 9: Variação das concentrações das dispersões de NPAg após 4 meses de estabilidade de prateleira.....	91
Tabela 10: Variações de massa e viscosidade após ensaio de estabilidade acelerada	93
Tabela 11: Variações de massa e viscosidade após ensaio de estabilidade de prateleira	93
Tabela 12: Comparativo da média do brilho dos corpos de prova após ensaio em câmara de radiação UV-B.....	95
Tabela 13: Resultados das médias dos desvios da cor lidos através do ensaio de espectrofotometria de cor.....	96
Tabela 14: Avaliação do conteúdo microbiológico.....	97
Tabela 15: Avaliação da resistência contra a deterioração microbiológica para preservação “in-can”	98
Tabela 16: Avaliação da resistência contra a deterioração por fungos..	99
Tabela 17: Avaliação da resistência contra crescimento da bactéria <i>Staphylococcus aureus</i>	101
Tabela 18: Avaliação da resistência contra crescimento da bactéria <i>Escherichia coli</i>	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs	Absorbância
BIT	1,2-benzoisotiazolin-3-ona
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
DSL	Espalhamento de Luz Dinâmico
FWHM	Largura na meia altura
ICP-MS	Espectroscopia de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
IPBC	3-Iodo-2-PropinilButilCarbamato
KU	Unidade Krebs
MA	Ágar Malte
MEK	Metil etil cetona
MET (TEM)	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MIBK	Metil isobutil cetona
MIC	Mínima Concentração Inibitória
NVV	Sólidos por volume (g/cm^3)
NPAg	Nanopartículas de Prata
NVV	Sólidos por volume (g/cm^3)
PDA	Ágar Dextrose Batata
PVA	Poli (Álcool Vinílico)
PVP	Poli (N-Vinil-2-Pirrolidona)
SDA	Ágar Dextrose de Saboraud
TSA	Ágar Tríplica de Soja
TSB	Caldo Tríplico de Soja
UFC	Unidades Formadoras de Colônia
UR	Umidade Relativa
YM	Ágar Malte Levedura

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Medida de saturação de uma cor
d	Distância de separação entre duas partículas coloidais
h	Ângulo métrico do tom de uma cor
m_f	Massa final (g)
m_i	Massa inicial (g)
V_a	Força atrativa de Van der Waals
V_R	Força de repulsão da dupla camada elétrica
V_T	Energia potencial total
Δa	Variação eixo vermelho-verde
Δb	Variação eixo amarelo-azul
ΔL	Variação de luminosidade ou claridade
Δm	Variação de massa (g)
$\Delta \eta$	Variação de viscosidade (KU)
η_f	Viscosidade final (KU)
η_i	Viscosidade inicial (KU)

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	27
CAPÍTULO II - OBJETIVOS	29
2.1. OBJETIVO GERAL	29
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA	31
3.2. SISTEMAS COLOIDAIIS, NANOPARTÍCULAS E NANOMATERIAIS	31
3.3. EFEITO DO TAMANHO E DA FORMA DOS NANOMATERIAIS	36
3.4. NANOPARTÍCULAS DE PRATA	38
3.4.1. Mecanismos de ação bactericida	38
3.4.2. Síntese	39
3.4.2.1. Poli (álcool vinílico)	40
3.4.2.2. Poli(N-vinil-2-pirrolidona)	40
3.5. TINTAS	40
3.5.1. Composição básica das tintas	41
3.5.1.1. Resinas	42
3.5.1.2. Pigmentos	42
3.5.1.3. Solventes	43
3.5.1.4. Aditivos	43
3.5.2. Características da tinta líquida e da película seca	43
3.6. INDÚSTRIA DE TINTAS E BIOCIDAS	44
3.6.1. Preservação “In-Can”	46
3.6.2. Proteção ao filme curado.....	47
CAPÍTULO IV – MATERIAL E MÉTODOS	49
4.1 MATERIAL.....	49

4.2. MÉTODOS.....	49
4.2.1. Síntese e caracterização das NPAg.....	49
4.2.1.1. Preparação das dispersões	49
4.2.1.2. Medição do pH.....	50
4.2.1.3. Caracterização por Espectroscopia de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	51
4.2.1.4. Caracterização por Espectroscopia de UV-Vis	51
4.2.1.5. Caracterização por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	52
4.2.1.6. Caracterização por medidas do Potencial Zeta.....	53
4.2.1.7. Caracterização por Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET)	53
4.2.2. Avaliação das NPAg na tinta líquida	56
4.2.2.1. Preparação das tintas	57
4.2.2.2. Medição da viscosidade	59
4.2.2.3. Avaliação da estabilidade.....	60
4.2.3. Avaliação das NPAg no filme curado	60
4.2.3.1. Preparação dos corpos de prova para ensaio em câmara de radiação UV-B e espectrofotometria.....	61
4.2.3.2. Medição da espessura da camada do filme curado.....	61
4.2.3.3. Ensaio em câmara de radiação UV-B.....	62
4.2.3.4. Determinação do brilho.....	62
4.2.3.5. Análise espectrofotométrica.....	62
4.2.4. Avaliação da atividade biocida.....	64
4.2.4.1. Conteúdo Microbiano.....	64
4.2.4.2. Preservação In-Can	64
4.2.4.3. <i>Four-Week Agar Plate Test</i> : Resistência a fungos	65
4.2.4.4. Resistência a bactérias.....	65
4.2.5. Avaliação da lixiviação das NPAg.....	66
CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	67
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NPAG.....	67
5.1.1. Dispersão de NPAg PVA300.....	67
5.1.2. Dispersão de NPAg PVA500.....	70
5.1.3. Dispersão de NPAg PVA1000.....	73

5.1.4. Dispersão de NPAg PVP300.....	76
5.1.5. dispersão de NPAg PVP500	79
5.1.6. Dispersão de NPAg PVP1000.....	82
5.1.7. Comparação entre os resultados dos ensaios de caracterização	84
5.1.7.1. Aspecto visual	85
5.1.7.2. Concentração das soluções	87
5.1.7.3. Espectros de UV-Vis	87
5.1.7.4. Histogramas de DLS.....	88
5.1.7.5. Histogramas de MET.....	88
5.1.7.6. Medidas do Potencial Zeta	89
5.1.7.7. Micrografias de MET	90
5.1.7.8. Estabilidade de prateleira das dispersões de NPAg.....	91
5.2. AVALIAÇÃO DAS NPAG EM TINTA LÍQUIDA.....	92
5.2.1. Aspecto das tintas	92
5.2.2. Avaliação da estabilidade.....	92
5.2.2.1. Estabilidade acelerada	92
5.2.2.2. Estabilidade de prateleira	93
5.3. AVALIAÇÃO DAS NPAG NO FILME CURADO.....	94
5.3.1. Aspecto do filme de tinta	94
5.3.2. Determinação da espessura do filme	94
5.3.3. Ensaio em câmara de radiação UV-B	94
5.3.4. Avaliação da variação do brilho	95
5.3.5. Avaliação da alteração de cor	95
5.3.6. Avaliação da eficiência biocida	96
5.3.6.1. Conteúdo Microbiano.....	96
5.3.6.2. Preservação In-Can.....	97
5.3.6.3. <i>Four-Week Agar Plate Test</i> : Resistência a Fungos	99
5.3.6.4. Resistência a Bactérias	101
5.3.7. Avaliação da lixiviação das NPAg	102
 CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	 105
 CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 107

ANEXO	115
--------------------	------------

ANEXO I: PREPARO DAS NPAG EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	115
---	-----

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje a utilização de materiais nano-estruturados está cada vez mais difundida e, nas últimas décadas, percebe-se um grande interesse das indústrias de transformação em insumos com propriedades bactericidas, principalmente na indústria de tintas.

Devido à grande variedade de moléculas orgânicas e inorgânicas presentes nos diferentes tipos de tintas, diferentes tipos de micro-organismos podem crescer nesses substratos se houverem condições ambientes favoráveis. Através de armazenamento e envase inapropriados, micro-organismos podem afetar a aparência e a estabilidade da tinta. No filme de tinta curado os micro-organismos podem causar descoloração do pigmento, manchas, formação de um biofilme na superfície do filme de tinta e até danos como rachaduras e desintegração desse filme de tinta (CAPELLETI, 2009).

Vários aspectos devem ser levados em conta na escolha do biocida para ser utilizado na tinta como amplo espectro de aplicação, baixas quantidades com alta efetividade, facilidade de manuseio e de incorporação na tinta, boa estabilidade química, baixa toxicidade e que não gere bioacumulação. (MATTEUCCI, 2009).

A demanda por tintas que repelem micro-organismos está crescendo. As maiores quantidades de tintas biocidas são consumidas na indústria da construção civil, particularmente para produzir tintas de interior e exterior que são formuladas para prover proteção contra o crescimento de bolores e mofos. Porém, atualmente o consumo de tintas biocidas está crescendo em outros ramos que incluem hospitais, asilos, creches, aplicações médicas, indústrias alimentícias e farmacêuticas, entre outras (DAVIDSON *et al.*, 2007).

A prata é um mineral extraído da natureza, possui uma ação anti-séptica conhecida há milênios, porém na forma de nanopartículas tem uma superfície de contato muito maior e suas propriedades são enormemente aumentadas (YOON *et al.*, 2007). Conforme FUNG *et al.* (1996), a medicina tem demonstrado que a prata elimina mais de 650 organismos patogênicos, ou seja, um enorme espectro de atuação. Além disso, na forma de nanopartículas, a prata é inócua à saúde e seu custo de obtenção se torna extremamente competitivo.

Desta forma, biocidas a base de prata vêm aumentando em popularidade. Existe um crescente interesse no uso nesse tipo de biocida em tintas antimicrobianas. Entretanto, a adição desses produtos em

tintas tradicionais pode apresentar alguns efeitos indesejados incluindo descoloração do filme de tinta, perda do brilho e baixa estabilidade (DAVIDSON *et al.*, 2007).

Esse trabalho foi realizado com o intuito de produzir e caracterizar um biocida a base de nanopartículas de prata, verificar os impactos da adição desse biocida em uma tinta poliuretânica hidrossolúvel e avaliar a eficiência biocida das nanopartículas de prata, tanto na tinta enlatada, como no filme curado.

CAPÍTULO II - OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade do uso de nanopartículas de prata como agentes biocidas em tintas poliuretânicas hidrossolúveis.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito de diferentes encapsulantes e diferentes concentrações de prata no tamanho, morfologia, distribuição e estabilidade das partículas em suas dispersões coloidais;
- Avaliar a estabilidade das nanopartículas de prata em uma tinta poliuretânica hidrossolúvel;
- Avaliar possíveis efeitos negativos no filme de tinta poliuretânica, como favorecimento ao amarelecimento e queda do brilho, pelo uso de nanopartículas de prata como aditivo;
- Analisar quantitativamente a eficiência antimicrobiana da tinta poliuretânica aditivada com nanopartículas de prata de acordo com as normas ASTM D 2574, ASTM D 5590 e JIZ Z 2801: 2000;
- Avaliar a tendência à lixiviação das nanopartículas de prata do filme de tinta poliuretânica.

CAPÍTULO III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

Nanociência é o estudo dos fenômenos e da manipulação de materiais em escala atômica, molecular e macromolecular, onde as propriedades diferem significativamente daquelas em uma escala maior.

“Nanotecnologia são os *designs*, as caracterizações, as produções e aplicações de estruturas, dispositivos e sistemas controlando forma e tamanho na escala nanométrica”. A nanotecnologia é verdadeiramente uma ciência multidisciplinar com potenciais aplicações em quase todos os ramos da ciência e da tecnologia atuais (BIJU *et al.*, 2008).

Em termos teóricos, nanotecnologia se refere às aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor que algumas dezenas de nanômetros. A escala nano, ou um nanômetro se refere a um milionésimo de milímetro, 10^{-9}m .

A origem da nanociência e da nanotecnologia remonta meados do século XX. Dentre os diversos cientistas e estudiosos ligados à nanotecnologia nos tempos modernos pode ser citado o físico norte-americano Richard Feynman, americano ganhador do prêmio Nobel de física, que já na década de 50 anunciava a importância do manuseio dos materiais em nível atômico ao sugerir que, em um futuro não muito distante, toda a enciclopédia britânica poderia ser armazenada na cabeça de um alfinete. O termo “nanotecnologia” foi usado somente em 1974. O neologismo surgiu com um artigo do pesquisador Taniguchi (1974), onde diz que a nanotecnologia consiste principalmente no processo de separação, consolidação e deformação de materiais átomo por átomo ou molécula por molécula.

3.2. SISTEMAS COLOIDAIS, NANOPARTÍCULAS E NANOMATERIAIS

Sistemas coloidais são soluções onde o diâmetro médio das partículas dispersas se encontra na faixa de 1nm a 1µm no dispersgente. Contém tanto moléculas grandes como partículas pequenas. As dispersões coloidais são intermediárias entre as soluções verdadeiras e os sistemas heterogêneos, conforme Figura 1.

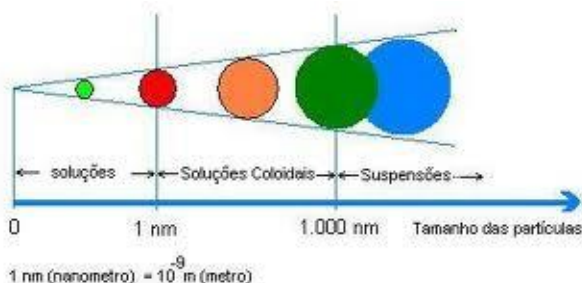


Figura 1: Comparativo entre o tamanho das partículas de soluções verdadeiras, soluções coloidais e sistemas heterogêneos (FEYNMAN, 1992).

As características que mais contribuem para a natureza global de um sistema coloidal são as dimensões, a forma e a flexibilidade das partículas, as propriedades superficiais (inclusive elétrica), as interações partícula-partícula e as interações partícula-solvente.

Os sistemas coloidais têm partículas próximas ao comprimento de onda da luz visível. Por isso provocam o espalhamento de luz. Se o tamanho das partículas é maior que o comprimento de onda, a luz não se separa e todos os comprimentos de onda são dispersos, como quando ao atravessar uma nuvem, esta se vê como branca, o mesmo ocorre quando atravessa os grãos de sal e de açúcar (PAIS, 1982).

Em uma dispersão coloidal, ocorre o fenômeno do espalhamento múltiplo: efeito *Tyndall*, representado pelo feixe de luz na Figura 2. As partículas que compõem os sistemas coloidais são muito pequenas para serem identificadas a olho nu, mas o seu tamanho é maior do que o do comprimento de onda da luz visível. Por isso, uma luz que atravessa um sistema coloidal será refratada pelas partículas.

As nanopartículas metálicas podem ser preparadas por diversos métodos, sendo que sua estabilidade, seu tamanho e propriedades dependem do método de síntese. Alguns dos métodos estudados são: redução eletroquímica, deposição térmica, deposição vapor-metal, redução química, entre outros. No entanto, a técnica mais simples e versátil é a redução química, como representado na Figura 3.

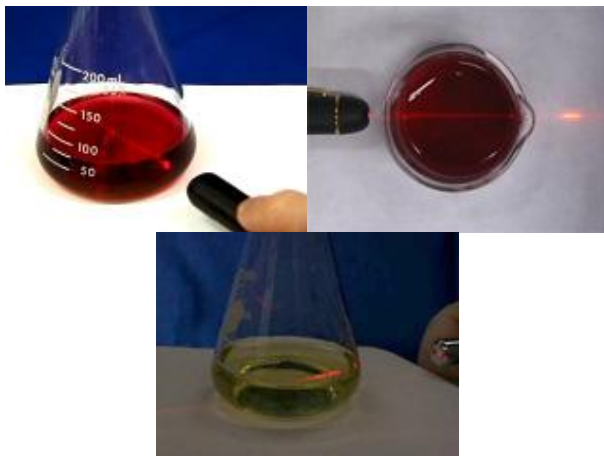


Figura 2: Dispersão coloidal de ouro em vermelho e dispersão coloidal de prata em amarelo.

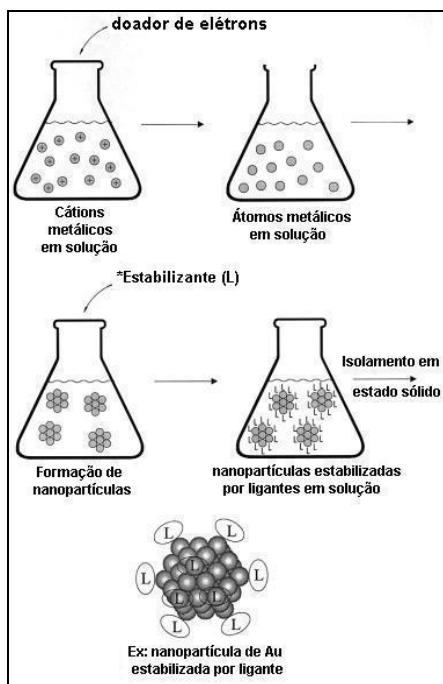


Figura 3: Esquema ilustrativo de formação de nanopartículas de ouro (KLABUNDE, 2001).

Michael Faraday, em meados do século XIX, estudou profundamente a formação de dispersões coloidais de ouro em água. Até hoje este é o procedimento mais conveniente para se obter nanopartículas de ouro. O método consiste na redução química do íon $[\text{AuCl}_4]^-$ pelo citrato de sódio (KLABUNDE, 2001). Este procedimento também é muito conveniente e didático para exemplificar e explicar, por exemplo, a estabilidade dessas nanopartículas em solução, uma vez que todas as dispersões coloidais são termodinamicamente instáveis, devido ao aumento de sua área interfacial, a tendência é de aglutinarem e coalescerem em partículas maiores (SEGALA, 2007), como ilustrado na Figura 4.

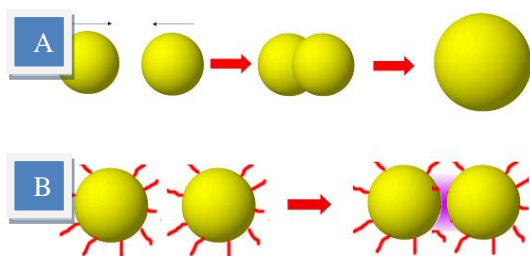


Figura 4: Esquema ilustrando a diferença entre os processos de fusão (A), no qual duas partículas juntam-se gerando outra maior; e de coalescência (B), no qual as duas partículas se encostam uma na outra (BONIFÁCIO, 2006).

As partículas formadas são envolvidas por uma dupla camada elétrica decorrentes da adsorção dos íons citrato e cloreto e seus cátions correspondentes conforme Figura 5.

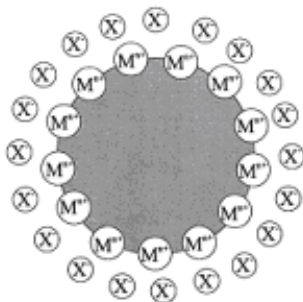


Figura 5: Formação da dupla camada decorrente da adsorção dos íons do estabilizante (KLABUNDE, 2001).

A energia de estabilização das nanopartículas é um somatório das energias eletrostáticas de repulsão e das energias de van der Waals de atração conforme NOWACK *et al.* (2007) e pode ser visualizado na Figura 6.

A repulsão coulômbica entre as partículas impede a agregação e a coalescência. Esta decai proporcional e exponencialmente com a distância entre as partículas e o valor mínimo de energia é alcançado para uma estabilidade. Assim, se o potencial elétrico resultante da dupla camada for alto o suficiente, a repulsão eletrostática impede a agregação (KLABUNDE, 2001).

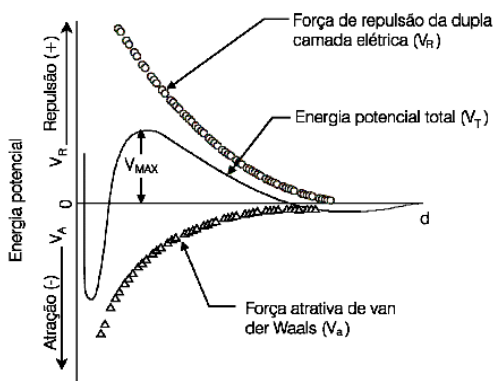


Figura 6: Energia potencial de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais. (KLABUNDE, 2001)

Quando os íons metálicos são reduzidos, devido às suas dimensões nanométricas, os efeitos quânticos são pronunciados e se refletem macroscopicamente. Um dos efeitos é o surgimento de intensa cor nas emulsões formadas com dependência direta das propriedades dimensionais e geométricas das partículas. Essa cor é devida ao efeito *plasmon* ressonante, um efeito de ressonância onde os elétrons das bandas eletrônicas do metal formam um plasma eletrônico que circunda a partícula e pode ser excitado por luz visível para executar oscilações *plasmon*, ilustrado na Figura 7, segundo a teoria de Mie.

Mie em 1908 propôs uma solução geral para o problema das partículas esféricas interagindo com um campo externo eletromagnético. Suas equações em combinação com o modelo de elétron livre de Drude podem ser usadas para mostrar que pequenas partículas desenvolvem

uma carga de polarização devido a uma superfície ótica aplicada (FEYNMAN, 1992). A teoria permite calcular o espectro de excitação quando a partícula é menor que o comprimento de onda da luz e a função dielétrica do material é conhecida (TANIGUCHI, 1974).

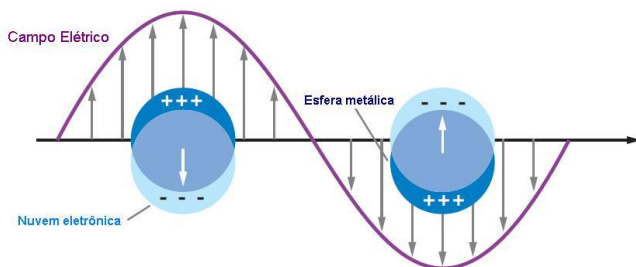


Figura 7: Esquema do *plasmon* ressonante. (LIZ~MARZÁN, 2004).

Os elétrons livres da nuvem de pequenas partículas podem ser imaginados como um movimento oscilante para frente e para trás ou para cima e para baixo, com o campo elétrico aplicado. Isso cria um excesso temporário de carga superficial de um lado da partícula e uma reversão de carga no lado oposto. A energia ótica absorvida por esta oscilação atinge um máximo em um comprimento característico de onda do *plasmon* ressonante (FEYNMAN *et al.*, 2001).

3.3. EFEITO DO TAMANHO E DA FORMA DOS NANOMATERIAIS

A nanociência e a nanotecnologia estão apoiadas sobre um grande alicerce: o fato de que as propriedades dos materiais são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material. Onde todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas em outras) manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Quando as partículas deste material estão abaixo deste tamanho crítico, estas propriedades se tornam diferenciadas. Para um mesmo material, frequentemente o tamanho crítico é diferente para cada uma das suas propriedades (por exemplo, o tamanho crítico para propriedades ópticas de um determinado nanomaterial pode ser 20 nm, enquanto que para as propriedades magnéticas pode ser 80 nm). Para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da

forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material, mas na forma de bastão com 5 nm de comprimento”.

A alta razão superfície/volume e o fato de que os portadores de carga, em nanomateriais, ficam confinados nas dimensões reduzidas das partículas, são alguns dos fatores que contribuem para essa realidade. Assim, todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas propriedades moduladas sem que se altere sua composição química e/ou estrutura tridimensional, mas única e tão somente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas. Podemos, então, definir nanomateriais como sendo materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades.

Estudos realizados utilizando nanopartículas de prata como agentes bactericidas mostram que as nanopartículas de prata menores que 10 nm interagem com a bactéria e produzem efeitos eletrônicos, que aumentam a reatividade das nanopartículas concluindo-se que o efeito bactericida das nanopartículas de prata é dependente do tamanho das mesmas (PANACEK *et al.*, 2006). A eficácia antimicrobiana da nanopartícula depende também do formato da mesma e isso pode ser confirmado pelo estudo da inibição do crescimento bacteriano pela diferença do formato das nanopartículas (CURTIN, 2009). Nanopartículas triangulares mostram inibição bacteriana com uma quantidade de 1 µg/mL. Enquanto, no caso de nanopartículas esféricas o conteúdo de prata total de 12,5µg/mL é necessário. As partículas em forma de haste requerem um total de 50 a 100µg/mL de prata. Portanto as nanopartículas de prata com diferentes formatos têm efeitos diferentes na célula bacteriana.

Na Figura 8 pode ser visto um esquema que ilustra a formação de aglomerados de nanopartículas de prata e sua nucleação em diferentes morfologias.

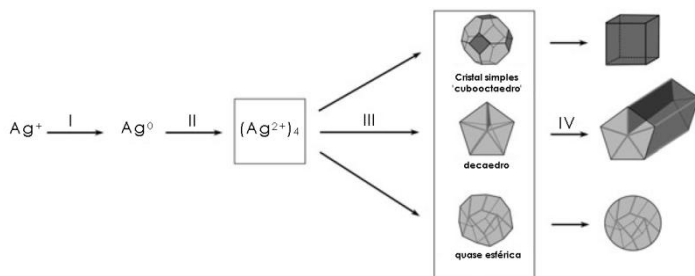


Figura 8: Esquema ilustrando a redução de íons de prata por etileno glicol (I), a formação de aglomerados (clusters) de prata (II), a nucleação de sementes (III), e o crescimento das sementes em nanocubos, nanofios e nanoesferas. (WILEY *et al.*, 2005)

3.4. NANOPARTÍCULAS DE PRATA

A prata foi usada durante séculos como um anti-séptico e é conhecida por ser atóxica para o ser humano em baixas concentrações. Além de sua baixa toxicidade, a prata possui várias propriedades benéficas que a tornam uma excelente candidata para uso como um material antimicrobiano. A medicina tem demonstrado que a prata aniquila mais de 650 organismos patogênicos e não cria resistência. Tais características, associadas a baixo custo de produção, tornam as NPAg eficazes contra micro-organismos nocivos (BREGGIN *et al.*, 2009). Outras vantagens a serem citadas é que ela tem boa estabilidade térmica e é estável às radiações de UV / Visível. (COWAN *et al.*, 2003).

A utilização da prata na forma de nanopartículas potencializa a ação bactericida, pois implica que ela tem uma área superficial grande para ficar em contato com a célula bacteriana (SANTOS, 2010).

3.4.1. Mecanismos de ação bactericida

Segundo Morones *et al.* (2005), as NPAg agem de três maneiras contra bactérias gram-negativas: primeiramente nanopartículas de 1 a 10 nm atacam a superfície da membrana da célula e prejudicam funções como permeabilidade e respiração. Depois elas penetram dentro da bactéria e causam mais danos possivelmente pela interação com componentes a base de enxofre e fósforo como o DNA e finalmente as nanopartículas liberam íons de prata, que terão uma contribuição adicional ao efeito bactericida. A ação antimicrobiana dos íons de prata

não é totalmente compreendida, porém o efeito dos íons de prata na bactéria pode ser observado pelas mudanças estruturais e morfológicas. É sugerido que quando as moléculas de DNA estão num estado relaxado, a replicação do DNA pode ser conduzida efetivamente. Mas quando a moléculas de DNA está na forma condensada ela perde sua habilidade de replicação por isso, quando o íon de prata penetra dentro da célula da bactéria, a moléculas de DNA muda para a forma condensada e perde sua habilidade de replicação levando à morte celular, conforme a Figura 9. Também, já se relatou que metais pesados reagem com proteínas pela ligação com o grupo tiol e a proteína se torna inativa (KLABUNDE, 2001).

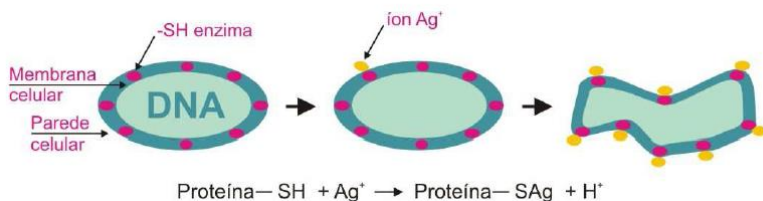


Figura 9: Ilustração do efeito do íon prata em células de micro-organismos. (SONAI, 2008)

3.4.2. Síntese

Muitas técnicas, incluindo métodos físicos e químicos, foram desenvolvidas para preparar nanopartículas de metal. A redução química é o método mais frequentemente aplicado para a preparação de NPAg como dispersões coloidais estáveis em água e solvente orgânicos (TAO *et al.*, 2006). Redutores comumente usados são boroidridos, citratos, ascorbatos e hidrogênio elementar (AHMADI *et al.*, 1996). A redução dos íons de prata em solução aquosa geralmente produz prata coloidal com diâmetros de partícula de diversos nanômetros. Inicialmente, a redução de vários complexos com íons Ag^+ levam à formação de átomos de prata (Ag^0), que é seguido pela aglomeração de oligômeros. Essas aglomerações eventualmente levam à formação de partículas de Ag coloidais (KAPOOR *et al.*, 1994). Quando as partículas coloidais são muito menores que o comprimento de onda da luz visível, as soluções têm uma coloração amarelada com uma intensa banda na faixa de 380-400 nm e outras menos intensas ou menores bandas em comprimentos de ondas mais longos no espectro de absorção (TESSIER *et al.*, 2000).

A síntese de nanopartículas por métodos de redução química é muitas vezes feita na presença de estabilizadores com o intuito de prevenir aglomerações indesejadas dos colóides. Estabilizantes comumente usados são poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) e poli(álcool vinílico) (PVA).

3.4.2.1. Poli (álcool vinílico)

O Poli(álcool vinílico), ou PVA, é um polímero sintético solúvel em água com alta hidrofiliabilidade, biocompatibilidade e não tóxico (KACZMAREK, 2007a). Sua solubilidade depende do grau de hidrólise, de polimerização e da temperatura da solução. O PVA é largamente utilizado na indústria devido a sua alta capacidade de absorção de água (KACZMAREK, 2007b).

3.4.2.2. Poli(N-vinil-2-pirrolidona)

A Poli(N-vinil-2-pirrolidona), ou PVP, é um polímero sintético, higroscópico e solúvel em água. O sucesso comercial do PVP é devido à sua compatibilidade biológica, não toxicidade, características adesivas e de formação de filmes, facilidade para formar complexos, comportamento relativamente inerte com relação a sais e ácidos, e sua resistência à degradação térmica em soluções (ROBINSON *et al.*, 1990).

3.5. TINTAS

Recebe o nome de tinta a dispersão de pigmentos em aglomerantes (resinas), que quando aplicada em película fina, passa por um processo de secagem ou cura e se transforma em um filme sólido, aderente, impermeável e flexível, oferecendo ao substrato características protetoras e decorativas (GNECCO, 2003).

De acordo com a posição da tinta no sistema de pintura a tinta pode ser de fundo (*primer*), intermediária ou acabamento (esmalte).

O *primer* ou tinta de fundo é a primeira demão da tinta aplicada sobre a superfície e tem funções específicas. Deve ter afinidade com o substrato, ser compatível com a tinta de acabamento e pode ou não conter pigmentos anticorrosivos, dependendo de sua finalidade. (GNECCO, 2003).

A tinta intermediária tem a finalidade de aumentar a espessura do esquema de pintura. Não necessariamente precisa de pigmentos inibidores de corrosão, nem de coloridos, sendo, portanto de menor

custo, mas deve ter a mesma qualidade e ser compatível com as demais tintas do sistema de pintura conforme Figura 10.

A tinta de acabamento ou esmalte é a última demão do esquema de pintura e tem como função dar o acabamento final à superfície, decorando-a, protegendo-a, sinalizando-a, etc. Proporcionam diversas opções de cores, desde acabamentos brilhantes até foscos. Quando a tinta não contém pigmentos, forma uma película transparente chamada de verniz (FAZENDA, 2006).

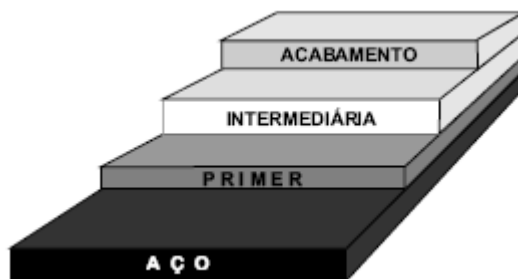


Figura 10: Sistema de pintura com primer, intermediária e acabamento.
(GNECCO, 2003)

Hoje já são comercializadas tintas que têm características de *primer* e acabamento, chamadas tintas de dupla função. Funcionam bem como anticorrosivas por conter pigmentos inibidores de corrosão, alta impermeabilidade, alta aderência, normalmente aplicada com alta espessura (acima de 80 μ m), e, por conter pigmentos coloridos e alto brilho, pode ser usada como acabamento.

3.5.1. Composição básica das tintas

As tintas são compostas por quatro grupos de matérias primas: resinas, pigmentos, solventes e aditivos, conforme Figura 11.

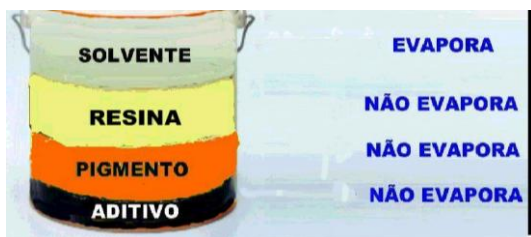


Figura 11: Componentes básicos de uma tinta (GNECCO, 2003).

3.5.1.1. Resinas

São as responsáveis pela formação do filme da tinta, secagem e propriedades gerais. Delas dependem as propriedades de resistência frente ao meio agressivo e as condições de uso. É a parte não-volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. São conhecidas também como ligantes ou veículo.

As resinas geralmente são orgânicas e de natureza polimérica, obtidas através da indústria química ou petroquímica por meio de reações complexas. São através das características das resinas que se classificam os tipos de tintas. Ex. alquídicas, acrílicas, epoxídicas, poliuretânicas, etc. (GNECCO, 2003).

3.5.1.2. Pigmentos

São, em geral, partículas sólidas, adicionadas às tintas a fim de conferir cor, melhorar as propriedades anticorrosivas ou ainda conferir outras propriedades à película. Podem ser classificados em pigmentos tintoriais ou coloridos, pigmentos reforçantes ou inertes e pigmentos anticorrosivos.

Os pigmentos tintoriais ou coloridos conferem cor e cobertura às tintas. Como exemplos podemos citar o dióxido de titânio, amarelo de cromo, laranja molibdato e óxido de ferro vermelho. Os pigmentos reforçantes ou inertes são usados para conseguir propriedades específicas como resistência à abrasão, lixabilidade, fosqueamento das tintas, etc. Alguns dos mais importantes pigmentos reforçantes são o talco, o caulim, as sílicas e o quartzo. Os pigmentos anticorrosivos caracterizam-se por conferir propriedades anticorrosivas à película de tinta, especialmente à de fundo. Os mais importantes são: zarcão (óxido de chumbo), cromato de zinco, fosfato de zinco e zinco metálico (NUNES, 1998).

3.5.1.3. Solventes

São compostos orgânicos voláteis, que têm como principal função dissolver a resina e conferir viscosidade adequada à aplicação de maneira que haja um melhor contato da tinta com o substrato, favorecendo a aderência (NUNES, 1998).

Além da volatilidade e do poder de solvência, os solventes apresentam como características a inflamabilidade e a toxicidade.

Numa tinta são utilizadas composições de solventes, onde são misturados solventes leves (alta taxa de evaporação), médios e pesados (baixa taxa de evaporação) em proporções que permitam a evaporação rápida dos mais leves para que a tinta fique mais viscosa e evite escorrimentos em superfície vertical e os mais pesados deixem a película posteriormente para que a tinta possa ter melhor penetração na superfície e melhor alastramento.

Os solventes mais utilizados nas tintas são de diferentes naturezas químicas: hidrocarbonetos alifáticos (aguarrás e naftas leves), hidrocarbonetos aromáticos (xileno e tolueno), glicóis (etil glicol, butil glicol, acetato de etil glicol), acetatos (acetato de etila, acetato de butila), cetonas (metil etil cetona-MEK, metil isobutil cetona-MIBK e ciclohexanona), álcoois (álcool isopropílico e álcool butílico) e água (FAZANO, 1998).

3.5.1.4. Aditivos

São compostos adicionados em pequenas quantidades, que são utilizados para melhorar o processo de fabricação e proporcionar características especiais às tintas como melhorias nas suas propriedades de estocagem e de aplicação das tintas. Existem diversos tipos de aditivos utilizados nas tintas, dentre eles podemos citar alguns dos principais são: secantes, dispersantes ou umectantes, antipeles, tensoativos, antiespumante, nivelantes, fungicidas, bactericidas, etc. (FAZENDA, 2006).

3.5.2. Características da tinta líquida e da película seca

As especificações de tintas fixam, de um modo geral, uma série de propriedades da tinta e da película seca. Algumas características e propriedades constantes da maioria das especificações são as seguintes:

- Sólidos por massa – teor (em massa) de matéria não volátil presente na tinta;
- Sólidos por volume (NVV) – volume de material não volátil presente na tinta. É uma das características mais importante na tinta, pois através dela se determina o rendimento teórico;
- Massa específica – é expressa em g/cm^3 e é fundamental para calcular os sólidos por volume e para converter volume em massa ou massa em volume;
- Fineza – Verifica a eficiência da dispersão e da moagem;
- Viscosidade Copo Ford 4 – tempo de escoamento de um volume de tinta através de um orifício calibrado;
- Viscosidade Stormer – utilizada pra tintas com mais viscosas ou tixotrópicas;
- Poder de cobertura – é a capacidade de cobrir a superfície na qual a tinta foi aplicada;
- Tempo de secagem – verificação dos estágios envolvidos na passagem da tinta do estado líquido para sólido. Os estágios são: seca ao pó, seca ao toque e seca ao manuseio;
- Espessura de camada – Os resultados da maioria dos ensaios na película seca dependem da sua espessura. Portanto, não se deve iniciar nenhum ensaio sem se conhecer a espessura da camada seca;
- Aderência – Uma das propriedades mais importantes das tintas é sua aderência ao substrato. Ela pode ser efetuada de duas maneiras: o corte em grade, quando a espessura é de até $100\mu\text{m}$; e o corte em X, quando a espessura é superior a $100\mu\text{m}$. Aplica-se sobre os cortes uma fita adesiva padronizada que é removida de maneira uniforme. O resultado é comparado com figuras da norma ASTM B117/03.

3.6. INDÚSTRIA DE TINTAS E BIOCIDAS

Conforme já visto anteriormente, a tinta é formada por diferentes qualidades e quantidades de matérias-primas, dentre elas matérias líquidas (que podem apresentar preservantes) e matérias-primas sólidas (que geralmente são mais suscetíveis às contaminações). As tintas contêm diversos compostos que servem de nutrientes para micro-organismos. Por isso, na presença dos demais requisitos que podem ser

vistos na Tabela 1, haverá crescimento de colônias. Esse processo de colonização acarreta comprometimento das funções decorativas e protetoras do produto, obrigando aos formuladores a adoção de medidas preventivas por meio do emprego de biocidas na composição dessas tintas.

Tabela 1: Características para o crescimento de micro-organismos (MATTEUCCI, 2009).

Características	Bactérias	Fungos	Algas
Luz	não necessita	não necessita	necessita
pH ideal	levemente alcalino	levemente ácido	neutro
T ideal	25 – 40°C	20 – 35°C	15 – 30°C
Nutrientes	C, H, N	C, H, N	CO ₂
Oxigênio	aeróbio ou anaeróbio	aeróbio	aeróbio
Água	líquida ou vapor	líquida ou vapor	líquida ou vapor

As maiores quantidades de tintas biocidas são consumidas na indústria imobiliária, particularmente para produzir tintas de interior e exterior que são formuladas para prover proteção contra o crescimento de bolores e mofo. Outros ramos no qual o consumo de tintas biocidas está crescendo incluem hospitais, asilos, creches, aplicações médicas, indústrias alimentícias e farmacêuticas, entre outras (DAVIDSON *et al.*, 2007).

Existem diferentes propriedades químicas e físicas que devem ser analisadas para escolha dos biocidas para serem usados em tintas, dentre elas: mostrar eficácia contra uma ampla variedade de micro-organismos, ser ambientalmente seguro, ser eficaz em uma ampla faixa de pH, ter efetividade em baixas concentrações, ter boa estabilidade, ter fácil incorporação nas tintas, entre outras (MATTEUCCI, 2009).

O setor de tintas se preocupa duplamente com a proliferação de micro-organismos. De início, o fabricante precisa garantir a durabilidade da tinta enlatada (*in-can*), ambiente no qual pode haver proliferação bacteriana, suportada pelas condições do meio. A outra função é impedir o desenvolvimento de fungos, algas e também em alguns casos bactérias sobre os filmes de tinta seca aplicados a diversas superfícies, como alvenaria, madeira e superfícies metálicas (FAIRBANKS, 2010).

3.6.1. Preservação “In-Can”

Na composição das tintas aquosas, os compostos que funcionam também como nutrientes são os derivados de celulose, os antiespumantes e o próprio veículo da tinta. A metabolização desses materiais e a conseqüente ação enzimática provocam queda da viscosidade, mau cheiro, redução do pH, gaseificação, descoloração e até mesmo a deformação das embalagens (MATTEUCCI, 2009), como pode ser visto na Figura 12.

Dentre as bactérias mais associadas com a degradação das tintas destacam-se as: *Pseudomonas*, *Aerobacter*, *Flavobacterium*, *Escherichia proteus*, todas pertencentes à família gram-negativas. Do tipo gram-positivo, destaca-se o *Bacillus sp.* Os fungos e as algas não crescem em latas fechadas, mas atuam sobre o filme curado (FAIRBANKS, 2010).



Figura 12: Efeitos da contaminação microbiana de uma tinta.

A contaminação das tintas pode ocorrer durante a manufatura sendo que, em sua maior parte, é proveniente de micro-organismos presentes na água, ar, matérias-primas e equipamentos, como tanques e tubulações (MATTEUCCI, 2009).

Alguns fatores que contribuem para a contaminação são:

- Sensibilidade das formulações;
- Nível de contaminação dos materiais e equipamentos;
- Processo de adição do biocida;
- Tempo de residência da tinta no processo.

3.6.2. Proteção ao filme curado

Vários biocidas são comumente adicionados às formulações de tintas para proteger os produtos contra ataque microbiano e para prover proteção aos filmes curados contra o crescimento de fungos, algas e bactérias. Grande parte dos consumidores de tinta espera que o aspecto estético das superfícies pintadas dure por longos períodos. O crescimento microbiano geralmente mancha e deteriora as propriedades da tinta, como pode ser visto na Figura 13.

O biocida ideal para filme curado deve ser insolúvel em água para que não haja perda do ativo do filme curado na presença de água (quanto mais insolúvel em água, maior a resistência à lixiviação) e, além disso, não deve causar nenhum impacto à tinta, como causar amarelecimento ou qualquer problema de descoloração (TAKAHASHI *et al.*, 2009).



Figura 13: Pintura afetada pelo crescimento microbiano.

As películas secas podem comportar o crescimento de dois tipos de micro-organismos que podem danificá-las: fungos e algas. Os fatores que afetam o crescimento dessas espécies estão relacionados ao clima, tipo e características do filme de tinta, condições do substrato e a probabilidade de exposição do filme aos micro-organismos.

Não se podem descartar os testes de triagem, nos quais se busca determinar a concentração mínima para inibir o crescimento das culturas; entretanto, tais testes possibilitam perceber a especificidade do

biocida contra determinados micro-organismos mais problemáticos para o filme. Essa informação é valiosa para situações geográficas específicas, nas quais a incidência de determinada espécie é mais freqüente.

Os testes possuem alguns aspectos críticos que merecem consideração maior, como o substrato adotado ser representativo do sistema de preparação e pintura empregado no campo a fim de reproduzir a taxa de lixiviação do biocida. A cultura empregada como inóculo deve ser escolhida para representar as famílias problemáticas das áreas de comercialização do produto.

CAPÍTULO IV – MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os reagentes e solventes utilizados para a síntese das NPAg e preparação das tintas estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Reagentes utilizados nos ensaios

Reagente	Procedência
Nitrato de prata	VETEC
Borohidreto de sódio	VETEC
Citrato de sódio	VETEC
PVA	Sigma Aldrich
PVP	Sigma Aldrich
Emulsão acrílica hidroxilada	Reichhold
Espessante	Dow Química
Concentrado de dióxido de titânio	Transcor
Poliisocianato alifático	Bayer
Dowanol PMA	Dow Química
Biocida a base de BIT	ISP Corporation
Biocida a base de IPBC	ISP Corporation

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Síntese e caracterização das NPAg

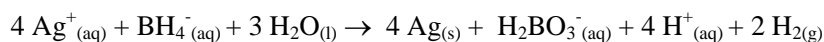
4.2.1.1. Preparação das dispersões

A preparação de todas as dispersões foi feita no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN) do Departamento de Química da UFSC.

As NPAg foram sintetizadas por redução química utilizando borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor e citrato de sódio

como estabilizante, assim como a metodologia empregada por JANA *et al.* (2001). A síntese foi realizada em banho de gelo para diminuir a velocidade das reações e favorecer a formação de micelas. O borohidreto também foi previamente resfriado para evitar sua degradação. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (grau Mili-Q) à temperatura de aproximadamente 4°C.

Em um béquer pré-resfriado, adicionou-se a solução de AgNO_3 ao citrato de sódio, sob vigorosa agitação. Após, adicionou-se a solução de NaBH_4 mantendo a agitação. A redução da prata por NaBH_4 ocorre segundo a equação que segue:



Foram utilizadas diferentes concentrações dos reagentes, conforme Anexo I, para sintetizar soluções de nanopartículas de prata com três concentrações teóricas diferentes: 300 ppm, 500 ppm e 1000 ppm.

Para favorecer a estabilidade da dispersão coloidal sintetizada foram adicionados ao meio reacional encapsulantes poliméricos, produzindo-se assim, soluções nas três concentrações acima citadas com encapsulante PVA e soluções, também nas três concentrações acima citadas, com encapsulante PVP, conforme Tabela 3.

Tabela 3: Identificação das dispersões de NPAg sintetizadas

Identificação da amostra	Encapsulante utilizado na dispersão coloidal de nanopartículas de prata	Concentração teórica de Ag (ppm)
PVA 300	PVA	300
PVA 500	PVA	500
PVA 1000	PVA	1000
PVP 300	PVP	300
PVP 500	PVP	500
PVP 1000	PVP	1000

4.2.1.2. Medição do pH

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Desenvolvimento de Tintas Líquidas da WEG, através do uso de um pHmetro modelo DM-

22 da Digimed. A verificação do pH das dispersões coloidais de nanopartículas metálicas é de extrema importância, pois o mesmo está diretamente ligado ao potencial Zeta das soluções, ou seja, à estabilidade das partículas na dispersão.

4.2.1.3. Caracterização por Espectroscopia de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

As análises de espectroscopia de massa foram feitas no Laboratório de Espectrometria Atômica do Departamento de Química da UFSC em um espectroscópio modelo SCIEX da Perkin Elmer com a finalidade de avaliar as concentrações reais das dispersões com NPAg.

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica robusta para a análise multielementar. Em uma única varredura, o modo qualitativo de operação é capaz de avaliar todos os elementos da tabela periódica. No caso do modo de operação quantitativo, a precisão e a exatidão obtidas são comparáveis àquelas fornecidas por outras técnicas analíticas monoelementares. A ionização em fonte de plasma ocorre à pressão atmosférica, tendo o plasma de argônio energia suficiente para dissolver e ionizar os elementos em solução. A maioria dos elementos atinge grau de ionização superior a 90% com exceção de alguns semi-metals e halogênios. O plasma produz, principalmente, cátions monovalentes e, em menor proporção, cátions divalentes e íons moleculares. Os íons gerados no plasma são transferidos para uma região de alto vácuo através de uma interface contendo cones metálicos com orifícios diminutos. Os íons são focalizados empregando lentes iônicas e direcionados para o espectrômetro de massas visando separação em função da razão massa/carga.

4.2.1.4. Caracterização por Espectroscopia de UV-Vis

Nesse ensaio foram feitas as análises das soluções de nanopartículas sintetizadas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da UFSC em um espectrofotômetro modelo Cary 50 Bio e utilizando uma cubeta de quartzo. Todas as amostras tiveram que ser diluídas com água para que o pico de absorção permanecesse dentro do limite de detecção do espectrofotômetro.

A oscilação do plasma em um metal é a excitação coletiva de um gás formado pelos elétrons de condução. Esta onda de excitação ao se

propagar em estruturas nanométricas possui uma frequência que depende da geometria e do tamanho destas partículas, sendo denominada de superfície *plasmon*. Medidas de absorção de luz pelo *plasmon* de nanopartículas metálicas podem ser obtidas nas regiões do ultravioleta visível e infravermelho próximo. O aumento no tamanho das partículas resulta em um deslocamento da banda do *plasmon* de superfície do metal para a região espectral de maior comprimento de onda (ABID, 2003).

Baseado nesses fatos a dimensão nanométrica das partículas de prata sintetizadas foi avaliada através do padrão dos espectros de UV-visível tais como a largura da banda e o cálculo da meia altura, que fornecem informações sobre distribuição de tamanhos de partículas e forma.

4.2.1.5. Caracterização por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

O tamanho médio das nanopartículas foi determinado por Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dinamic Light Scattering – DSL*), no Laboratório de Bioenergética e Bioquímica de Macromoléculas do Centro de Ciências e Saúde da UFSC utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern Instruments. Para esse ensaio as amostras também tiveram que ser diluídas com água para que se enquadrassem na faixa de leitura segura do equipamento.

Tal análise é baseada na taxa de difusão das partículas através do fluido para mensurar o diâmetro médio das partículas. Para tanto, a amostra é iluminada por um feixe de luz a 90° com comprimento de onda igual a 532 nm, a qual se espalha pelas partículas e então é captada por um cabo de fibra ótica que se encontra em um determinado ângulo e transmitida para o tubo fotomultiplicador e pulso amplificador /discriminador, onde é transformada em um sinal elétrico. Devido ao fato de as partículas se movimentarem ao acaso, denominado movimento Browniano, a intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas sofre flutuações ao longo do tempo. Esta flutuação da intensidade de luz espalhada ocorrerá com maior velocidade quando a dispersão contiver partículas pequenas, devido ao fato de estas se movimentarem mais rapidamente que as partículas maiores. Portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da intensidade de luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas. Assim, conhecendo-se o coeficiente de difusão das partículas e a partir da equação de Stokes-Einstein, obtém-se o tamanho médio das partículas.

4.2.1.6. Caracterização por medidas do Potencial Zeta

Esse ensaio foi realizado com um Zetasizer modelo Nano S da Malvern Instruments no Laboratório de Bioenergética e Bioquímica de Macromoléculas do Centro de Ciências e Saúde da UFSC. Para esse ensaio foram usadas as mesmas amostras do ensaio de DLS.

O potencial Zeta é uma propriedade física que é exibida por qualquer partícula em suspensão. Com o conhecimento de sua magnitude, é possível determinar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. A estabilidade do colóide depende do seu potencial total, que é a soma do potencial do solvente, da atração e do potencial repulsivo, ou seja, da adsorção de íons. O potencial Zeta é medido através da aplicação de um campo elétrico na dispersão.

A estabilidade de partículas ocorre quando o valor do potencial Zeta é menor ou igual a -30mV ou maior ou igual a 30mV, caso contrário, a aglomeração irá ocorrer. A velocidade de aglomeração será aumentada quanto mais próximo de zero for o potencial Zeta.

4.2.1.7. Caracterização por Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET)

Esse ensaio foi realizado em um microscópio de transmissão modelo JEM-1011 do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

Para que uma amostra possa ser analisada por MET é necessário que ela possua alguns nanômetros de espessura, seja limpa, condutora e estável sob a ação do feixe (LEITE, 2003). A preparação das amostras de nanopartículas coloidais para MET foi conduzido pelo depósito de uma gota da solução em um *grid*, um filme de carbono amorfo (com 3-5 nm de espessura) sustentado em uma grade de cobre com 3 mm de diâmetro, representado na Figura 14. O término da preparação da amostra ocorre pela evaporação total do solvente. Devido à rugosidade natural do filme de carbono e da diferença de contraste com a nanopartícula, o limite mínimo de detecção é 1 nm de diâmetro (SONAI, 2008).

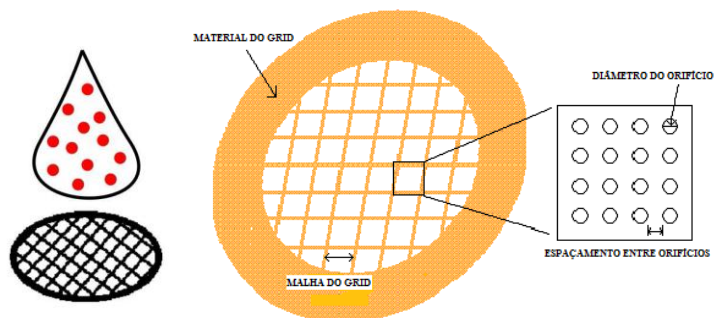


Figura 14: Representação do grid (SONAI, 2008).

O microscópio eletrônico de transmissão é um importante instrumento na caracterização de materiais nano estruturados por ter uma resolução subnanométrica. Essa técnica é muito utilizada na análise da morfologia, do arranjo atômico e de defeitos de materiais. No caso de nanopartículas, pode ser usado na determinação do tamanho médio e da forma das mesmas, enquanto imagens de alta resolução revelam detalhes a nível atômico. O feixe de elétrons de alta energia é gerado em um canhão eletrônico; um conjunto de lentes condensadoras (C1, C2 e C3), são responsáveis por transmitirem o feixe até a amostra; a etapa seguinte se constitui de uma lente objetiva, que recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem; um conjunto de lentes intermediárias projeta a imagem em uma tela ou detector, representado no esquema da Figura 15. A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada (LEITE, 2003).

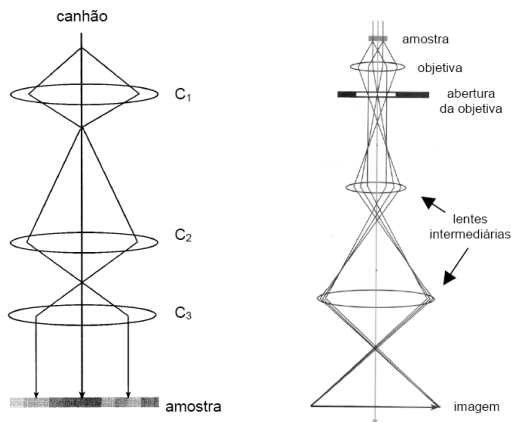


Figura 15: Esquema de funcionamento de um microscópio de transmissão (SONAI, 2008).

Para a obtenção das imagens das NPAg foram utilizadas três técnicas distintas: campo claro, campo escuro e difratometria.

A técnica de obtenção de imagens por campo claro consiste em selecionar o feixe transmitido para obter as imagens. Neste caso o contraste das partículas se dá de tal forma que objetos mais espessos ou mais densos aparecem mais escuros nas imagens conforme Figura 16.

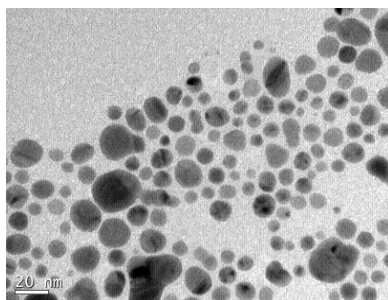


Figura 16: Micrografia de MET por campo claro.

Já na técnica de *dark-field*, selecionamos com uso da abertura da lente objetiva apenas um dos feixes difratados suprimindo todos os outros e fazendo com que novas imagens se revelem por diferentes escolhas do feixe difratado, conforme Figura 17.

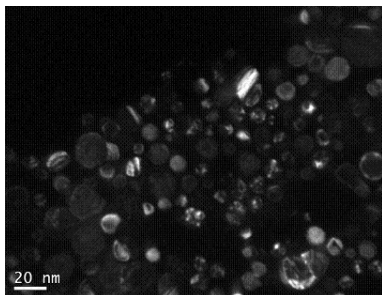


Figura 17: Micrografia de MET por campo escuro.

Nas imagens por difratometria o tamanho médio das partículas e a policristalinidade podem ser estudadas medindo-se os raios dos anéis, conforme Figura 18.

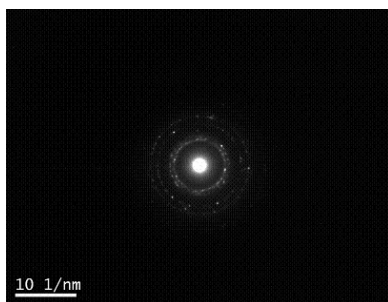


Figura 18: Micrografia de MET por difratometria.

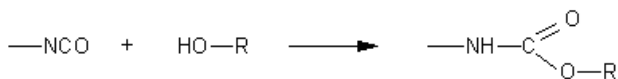
Através do tratamento das imagens de campo claro no programa ImajeJ foi possível construir histogramas no programa Origin, na qual se pode avaliar as distribuições dos tamanhos das NPAg nas dispersões preparadas.

4.2.2. Avaliação das NPAg na tinta líquida

Toda preparação e ensaios de avaliação das tintas líquidas foram feitos no Laboratório de Desenvolvimento de Tintas Líquidas da WEG.

4.2.2.1. Preparação das tintas

O sistema polimérico escolhido para estudo de interação com as nanopartículas de prata foi um sistema poliuretânico que é conhecido por ter uma alta estabilidade à luz, resistência química e dureza. Um sistema poliuretânico foi formado a partir da reticulação de um componente A base de um pulou e de um componente B a base de um poliisocianato, de acordo com a reação abaixo:



Componentes A

Os componentes A são os meios onde serão introduzidas as NPAg ou outros biocidas para referência e, conseqüentemente, serão o maior objeto do estudo. As formulações foram feitas com o menor número de componentes possível para evitar possíveis interferências no estudo da interação polímero – NPAg.

Por apresentarem resultados satisfatórios nos ensaios de caracterização (como poderá ser visto mais adiante no capítulo V) e concentração relativamente alta de agente ativo, as dispersões de NPAg selecionadas para as análises em meio polimérico para formulação das tintas foram a PVA500 e a PVP500. Para a formulação dos referenciais positivos foram utilizados biocidas já consagrados no mercado a uma concentração que assegurasse a eficiência. Na avaliação da preservação “*in-can*” foi utilizado um biocida à base de BIT (1,2-benzoisotiazolin-3-ona). Para as avaliações das resistências do filme curado a fungos e a bactérias foi utilizado um biocida à base de IBPC (3-Iodo-2-PropinilButilCarbamato). As formulações dos componentes A preparados podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4: Formulação dos componentes A

Identificação da amostra	Composição	Porcentagem em volume
Branco ou Referencial Negativo	Emulsão acrílica	70
	Concentrado de dióxido de titânio	15
	Água	15
PVA	Emulsão acrílica	70
	Concentrado de dióxido de titânio	15
	PVA 500	15
PVP	Emulsão acrílica	70
	Concentrado de dióxido de titânio	15
	PVP 500	15
Referencial Positivo: preservação “in-can”	Emulsão acrílica	70
	Concentrado de dióxido de titânio	15
	Água	14,8
	Biocida a base de BIT	0,2
Referencial Positivo: Resistência a fungos e a bactérias	Emulsão acrílica	70
	Concentrado de dióxido de titânio	15
	Água	14,5
	Biocida a base de IBPC	0,5

A emulsão acrílica utilizada na preparação dos componentes A possui as características físicas listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades da emulsão acrílica hidroxilada utilizada na preparação dos componentes A

Aparência	Branco leitoso
Porcentagem de sólidos por peso	42
Viscosidade a 25°C, Brookfield, #3 spindle, 20 RPM	150
Massa específica, g/cm³	1,02
Equivalente hidroxílico por peso, como fornecida	1550 aprox.
pH	7,6
Temperatura de transição vítrea, °C	24
Solventes	Água e amônia
Tamanho de partícula, média peso, Angstrom	650 aprox.

Componente B

O componente B será apenas utilizado para formação dos filmes curados das tintas. Foi utilizado o mesmo componente B para reticulação de todos os componentes A. A composição de sua formulação pode ser visualizada na Tabela 6.

Tabela 6: Formulação do componente B

Matéria-prima	Porcentagem em volume
Poliisocianato alifático	90
Acetato de éter de glicol	10

O acetato de éter de glicol foi utilizado para baixar a viscosidade do componente B evitando possível choque de viscosidade quando misturado com o componente A. Também atua como agente coalescente na formação do filme de tinta. O poliisocianato utilizado na preparação do componente B possui as características físicas listadas na Tabela 7.

Tabela 7: Propriedades do poliisocianato utilizado no componente B

Aparência	Líquido transparente
Porcentagem de NCO	21,3
Viscosidade a 25°C, mPa.s	3,5
Densidade g/cm³	1,16

4.2.2.2. Medição da viscosidade

A viscosidade das tintas, devido à alta tixotropia, foi medida em um viscosímetro de Stormer modelo KU-2 da Brookfield. Esse viscosímetro é composto por cilindros coaxiais que mede a viscosidade através do torque necessário para rotacionar uma hélice imersa na amostra a velocidade constante de 20 rpm. O display mostra o valor da viscosidade em unidades Krebs (KU).

Para esse ensaio as amostras foram colocadas em béqueres de 250 mL e a temperatura foi deixada em 25°C.

4.2.2.3. Avaliação da estabilidade

Foram feitos dois tipos diferentes de avaliação da estabilidade da tinta com NPAg, por serem os mais usuais na indústria: a estabilidade acelerada e a estabilidade de prateleira.

Estabilidade acelerada

Avalia o comportamento de uma tinta, resina ou verniz em função do tempo de armazenagem, obtido em um prazo relativamente curto. Pode-se dizer que é um ensaio mais agressivo que a estabilidade de prateleira.

Para esse ensaio uma amostra da tinta já com a viscosidade previamente medida foi colocada em um recipiente de vidro, enchendo apenas $\frac{3}{4}$ do mesmo. O recipiente foi fechado hermeticamente, pesado e mantido em estufa regulada em 60°C por 16h. Após esse período o recipiente contendo a tinta foi retirado da estufa, resfriado até temperatura ambiente e pesado novamente. Fez-se, então, nova medida da viscosidade e avaliou-se a formação de pele, grumos e separação de fases.

Estabilidade de prateleira

Avalia o comportamento de uma tinta, resina ou verniz em função do tempo de armazenagem, em um espaço de tempo de acordo com o tempo de vida útil da tinta.

Para esse ensaio uma amostra da tinta já com a viscosidade previamente medida foi colocada em um recipiente de vidro, enchendo apenas $\frac{3}{4}$ do mesmo. O recipiente foi fechado hermeticamente, pesado e mantido em temperatura ambiente (25°C e 50% UR) por seis meses. Após esse período o recipiente foi pesado, foi medida a viscosidade da tinta e avaliou-se a formação de pele, grumos e separação de fases.

4.2.3. Avaliação das NPAg no filme curado

Toda a preparação dos corpos de prova e ensaios de avaliação no filme de tinta curado foram feitos no Laboratório Destrutivo da WEG Tintas.

4.2.3.1. Preparação dos corpos de prova para ensaio em câmara de radiação UV-B e espectrofotometria

Tanto os componentes A PVA e PVP como o componente A referencial negativo foram misturados com o componente B numa proporção de 100 partes por peso de A para 10 partes por peso de B, utilizando-se nessa mistura um excesso de NCO de 10% como é normalmente utilizado na indústria. Esse excesso é utilizado com o intuito de garantir que nenhuma hidroxila do componente A não reaja, já que parte do isocianato do componente B reage com a água do componente A. Para essa mistura foi utilizada agitação mecânica para garantir perfeita homogeneização.

Após a mistura dos componentes A e B das tintas, foram aguardados 15 minutos antes da aplicação o que é chamado de *tempo de indução*, que é o tempo necessário, após a mistura e antes da aplicação, para que ocorra uma pré-polimerização entre os componentes da tinta e a mesma mantenha suas características físicas e químicas depois de aplicadas.

Após o tempo de indução as tintas preparadas foram aplicadas em chapas de aço desengraxadas com camada de filme seco de 30 a 40 micrômetros. Foram aplicados seis corpos de prova para cada amostra (três para 360h e três para 1500h em câmara de radiação UV-B) com o intuito de os ensaios serem feitos em triplicata. As chapas foram secas à temperatura ambiente (25°C e 50%UR) e foram deixadas nessas condições por sete dias, antes de serem colocadas em teste, para que ocorresse a reticulação total do sistema.

4.2.3.2. Medição da espessura da camada do filme curado

As medições das espessuras das camadas foram feitas após secagem total dos filmes de verniz seguindo a norma ASTM D 1186/01 utilizando-se um medidor de camada para substratos ferrosos modelo SME-CII plus da Tecnomedição.

O princípio de funcionamento deste aparelho é a energização de uma bobina, por corrente alternada de baixa frequência ou por corrente contínua, que passa a atuar como eletromagneto. O fluxo magnético varia inversamente à distância entre o substrato magnetizável e a bobina. A distância corresponde a uma camada não magnetizável. Portanto, o resultado é função da espessura dessa camada. Esse método mede somente camadas não magnéticas sobre substratos magnetizáveis, como tinta sobre aço-carbono.

Esse ensaio é importante, pois características como brilho e cor variam de acordo com a espessura do filme de tinta.

4.2.3.3. Ensaio em câmara de radiação UV-B

Esse ensaio foi realizado com o intuito de avaliar os efeitos da radiação UV-B nos filmes de verniz, como alteração na cor (principalmente amarelecimento) e no brilho.

O equipamento utilizado foi uma câmara de radiação UV-B da Comexim. Esse equipamento segue a norma ASTM G 154/2004 que opera em ciclos intercalados de 4 horas em UV-B à 60°C e 4 horas em condensação à 50°C.

Após a finalização do ensaio, os corpos de prova foram retirados da câmara, enxaguados com água corrente e secos com ar comprimido para posterior avaliação da cor e do brilho.

4.2.3.4. Determinação do brilho

Para esse ensaio foi utilizado um medidor de brilho (*Glossmeter*) modelo Micro-tri-gloss da Byk Gardner. Em tintas, a geometria mais usada é a iluminação pela fonte de luz (lâmpada incandescente) e o fotodetector, situados a um ângulo de 60° em relação à perpendicular do plano do corpo de prova em teste. O feixe de luz incidente na superfície do corpo de prova é refletido com o mesmo ângulo, como em um espelho (imagem especular) e é recebido no fotodetector.

A norma utilizada como guia para esse ensaio foi a ASTM D 523. Foram feitas leituras tanto nos corpos de prova submetidos ao ensaio de radiação UV-B quanto nos corpos de prova referência para avaliação do fosqueamento do filme após ensaio destrutivo.

Antes da leitura, os corpos de prova foram limpos utilizando-se papel macio com o intuito de estarem totalmente isentos de pó ou manchas. Posteriormente foram realizadas leituras no ângulo de 60° em três partes dos corpos de prova e anotadas as médias.

4.2.3.5. Análise espectrofotométrica

Após o ensaio em câmara de radiação UV-B os corpos de prova limpos e secos foram submetidos à leitura no espectrofotômetro modelo Spectraflash SF450X da Datacolor.

Essa análise é muito utilizada no ramo de tintas para avaliar variações de cor após alguns ensaios destrutivos, como intemperismo

acelerado. Na análise espectrofotométrica a fonte de radiação emite luz até a região ultravioleta do espectro. Dessa luz selecionam-se comprimentos de onda definidos que constituem bandas, com largura menor que 1 nm. Quando essa radiação (monocromática ou heterogênea) incide sobre um meio homogêneo, uma parcela da luz incidente é refletida, outra parcela é absorvida e o restante é transmitida.

O princípio da teoria da colorimetria nos diz que a cor depende de três fatores: do objeto que está sendo observado, da fonte de luz e do observador e usa um sistema CIE (Commision Internacional d'Eclairage = Comissão Internacional de Iluminação) para derivar matematicamente esses fatores. Um espaço de cor bastante aceito é o CIELAB (CIE $L^*a^*b^*$) baseado em como o observador percebe a cor e pequenas diferenças de cor com 3 dimensões, usando o conceito de tom, saturação e claridade, conforme Figura 19.

- L^* = luminosidade ou claridade, próximo de zero para o preto e 100 para o branco.
- a^* = eixo vermelho-verde, a^+ avermelhado e a^- esverdeado.
- b^* = eixo amarelo-azul, b^+ amarelado e b^- azulado.
- h = ângulo métrico do tom de uma cor.
- C = medida de saturação (intensidade) de uma cor.

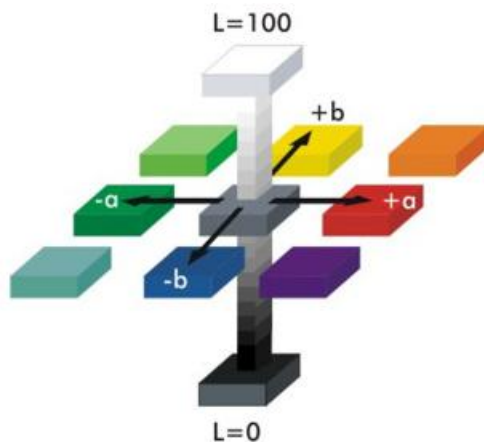


Figura 19: Espaço de cor CIELAB (JORGE, 2011).

As curvas espectrais mostram quanta luz é absorvida ou refletida a cada comprimento de onda.

4.2.4. Avaliação da atividade biocida

Os ensaios microbiológicos foram realizados no Núcleo de Microbiologia de Alimentos (Numical) do Centro de Ciências Agrárias da UFSC e Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

4.2.4.1. Conteúdo Microbiano

As amostras de tintas foram inicialmente verificadas para avaliar o grau de contaminação, realizando-se estrias em placas de Ágar Trípico de Soja (TSA), Ágar Malte Levedura (YM), Ágar Malte (MA), Ágar Dextrose de Sabouraud (SDA) para bactérias e Ágar Dextrose Batata (PDA) para fungos e leveduras. As placas esterilizadas foram incubadas por um período de 24 a 48 horas a uma temperatura de 35°C para a detecção de bactérias e de 30 dias a 25°C para a detecção de fungos. A ausência de crescimento microbiológico nas placas contendo os meios de cultura determinados indica que as amostras não contêm células microbianas viáveis. A presença de crescimento indica que a amostra contém contaminação microbiológica. As amostras de tinta também foram avaliadas por transferência de uma alíquota com cotonete estéril para tubos de cultura contendo Caldo Trípico de Soja (TSB). Os tubos foram incubados por 24 horas a 35°C, em seguida estriados em placas de TSA, que foram incubadas de 24 a 48 horas a 35°C.

4.2.4.2. Preservação In-Can

A avaliação para uma adequada preservação “in-can”, foi feita utilizando-se o método ASTM D2574-94 “*Resistance of Emulsion Paints in the Container to Attack by Microorganisms*”, com algumas modificações.

As amostras de tintas foram inoculadas com culturas contendo *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 10145), *Enterobacter aerogenes* (ATCC 13048) e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538). O nível de concentração para o desafio I foi de $2,5 \times 10^9$ UFC/g (unidades formadoras de colônias por grama), $2,15 \times 10^8$ UFC/g para o desafio II e $1,89 \times 10^8$ UFC/g para o desafio III. As amostras inoculadas foram agitadas vigorosamente e incubadas a 35°C durante todo o teste. Nos intervalos apropriados, foi verificada a presença de micro-organismos viáveis através do esgotamento das amostras em placas contendo TSA com alça estéril. O nível de contaminação foi classificado em uma escala de “0 a 4”, baseado no número de colônias observadas. E

qualquer crescimento (1 a 4) indica que a amostra não está adequadamente preservada contra os micro-organismos testados.

4.2.4.3. *Four-Week Agar Plate Test*: Resistência a fungos

Esse ensaio foi realizado baseado na norma ASTM D 5590 “*Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay*”. Essa norma contempla um método acelerado para determinar a resistência relativa de duas ou mais tintas (filme curado) ao crescimento de fungos.

As amostras de tintas foram pintadas em papel cartão 3,5 x 3,5 cm. Cada amostra sofreu processo de lixiviação, passando por correntes contínuas de água por 24h e também foram avaliadas sem passar por este processo.

As amostras foram colocadas na superfície de placas contendo Ágar Malte (MA) e inoculadas com uma suspensão de esporos de *Aspergillus niger* (ATCC 6275) e *Penicillium funiculosum* (ATCC 11797). Todas as amostras foram feitas em duplicata e todas as placas foram incubadas a 28° C entre 85 – 90% de umidade por quatro semanas. Cada semana avaliou-se visualmente o ataque por fungos.

4.2.4.4. Resistência a bactérias

A avaliação para uma adequada preservação contra bactérias foi realizada através do método JIS Z 2801: 2000 “*Antimicrobial products – Test for antimicrobial activity and efficacy*”, com algumas modificações. *Escherichia coli* (ATCC 8739), uma bactéria gram negativa e *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), uma bactéria gram positiva, foram crescidas individualmente por 24 horas em TSB. Após o crescimento acertou-se a concentração do inóculo de $2,5 \times 10^5$ a 10×10^5 UFC/mL com solução tampão.

As amostras de tintas foram pintadas em papel cartão 3,5 x 3,5 cm. Cada amostra foi colocada individualmente em placa de Petri estéril e inoculada com 0,25 mL do inóculo determinado. Cobriu-se o corpo de prova com o inóculo com parafilme com tamanhos de 2,5 x 2,5 cm para o melhor espalhamento do inóculo no corpo de prova.

O teste foi realizado no tempo 0 e após 24 horas de contato, no qual se realizou a diluição seriada com técnica de *pour plate* com o intuito de observar um aumento ou redução de log, para verificar a efetividade do biocida adicionado. A eficácia antimicrobiana de um produto antimicrobiano, segundo a JIS Z 2801: 2000, é estimada ser

efetiva se o valor da atividade antimicrobiana for ≥ 2 , conforme equação abaixo:

Atividade antimicrobiana = $\log(\text{Referencial Negativo após 24h} / \text{amostra teste após 24h})$

4.2.5. Avaliação da lixiviação das NPAg

Esse ensaio foi realizado no Laboratório Físico-Químico da WEG. As amostras foram pintadas em papel cartão e após 7 dias foram cortadas em pequenos pedaços e colocadas em imersão em água deionizada. Cada banho foi constituído por 20,7g de tinta seca (espalhados em três folhas de papel frente e verso) e 100g de água deionizada. As amostras aplicadas foram deixadas em imersão na água deionizada durante sete dias e, após esse período, a amostra de água foi colhida para análise em ICP-MS. Antes de se iniciarem as leituras, foi adicionado às amostras cerca de 5% de ácido nítrico para que fosse garantida a total dissolução das NPAg em água e, posteriormente, as amostras foram filtradas em filtro de papel. Foram feitas leituras das seguintes amostras:

- de um padrão de solução de prata a 10 ppm;
- da dispersão PVA500 diluída 100 vezes;
- da água deionizada utilizada na imersão;
- da água de imersão do referencial negativo (tinta sem a dispersão de NPAg);
- da água da imersão da amostra aplicada com a tinta PVA500;
- da água da imersão da amostra aplicada com a tinta PVP500.

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NPAg

5.1.1. Dispersão de NPAg PVA300

A dispersão PVA 300 apresentou uma concentração de prata real, de acordo com o ensaio de espectroscopia de massa, de $265,18 \pm 5,33$ ppm.

O espectro de UV-Vis dessa dispersão pode ser visto na Figura 20. O pico da banda de *plasmon* encontra-se na região de 395 nm e o FWHM encontrado foi de 59 nm. A banda formada mostrou ligeira assimetria de 2,5 nm.

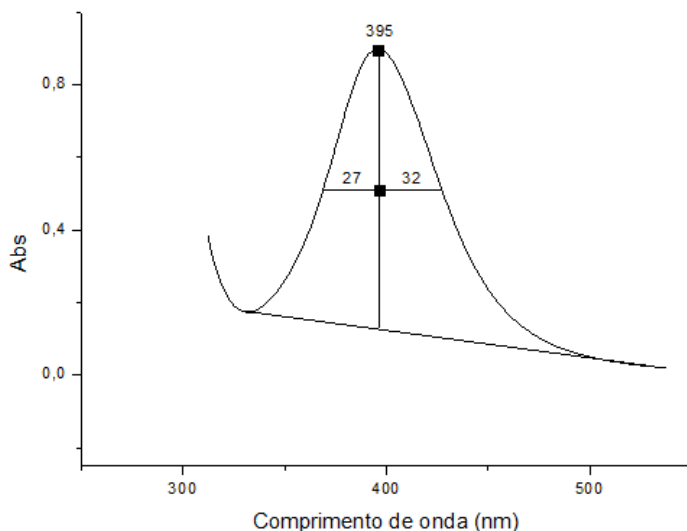


Figura 20: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da dispersão original PVA 300 ppm.

Na Figura 21 pode-se observar o histograma da distribuição do tamanho das partículas obtido através do ensaio de DLS. Verifica-se uma distribuição quadrimodal, sendo que 61% das partículas apresentam um diâmetro médio de 12,83 nm e 29,9% das partículas um diâmetro de

91,32 nm. O pequeno pico que aparece na região de tamanho de partículas em torno de 1000 nm é atribuído a possíveis aglomerações de NPAg que no ensaio são lidas como partículas isoladas.

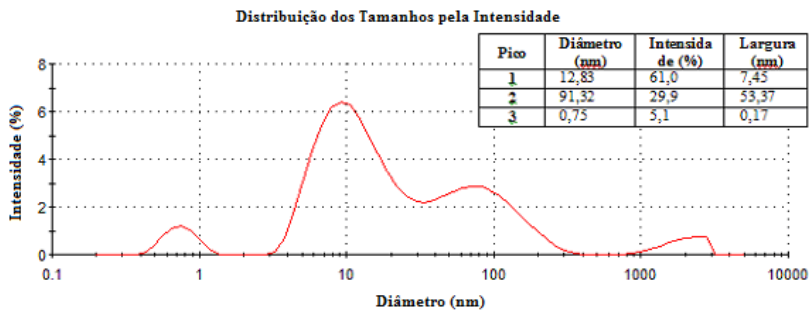


Figura 21: Histograma das NPAg diluídas da dispersão original PVA 300.

A distribuição do potencial Zeta pode ser verificada na Figura 22. Os potenciais zeta encontrados para a dispersão PVA 300 foram todos negativos com 99,6% da área do gráfico com valor de -14,14 mV. A condutividade medida da dispersão foi de 1,21 mS/cm e o pH de 8,45.

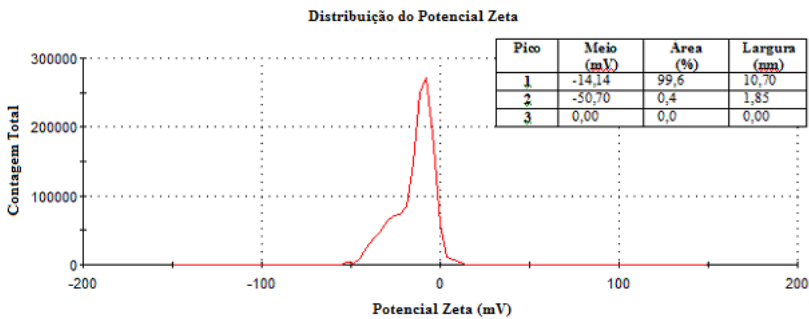


Figura 22: Distribuição do potencial zeta das NPAg diluídas da dispersão original PVA 300.

Quanto às micrografias de MET, infelizmente não se conseguiu obter imagens muito boas devido à contaminação durante a preparação do *grid*, como pode ser visto na Figura 23. Nas imagens por campo claro pode-se visualizar partículas esféricas com uma distribuição de tamanho

heterogênea. Na imagem por difratometria, observa-se a formação de alguns anéis que está relacionado com a policristalinidade das partículas.

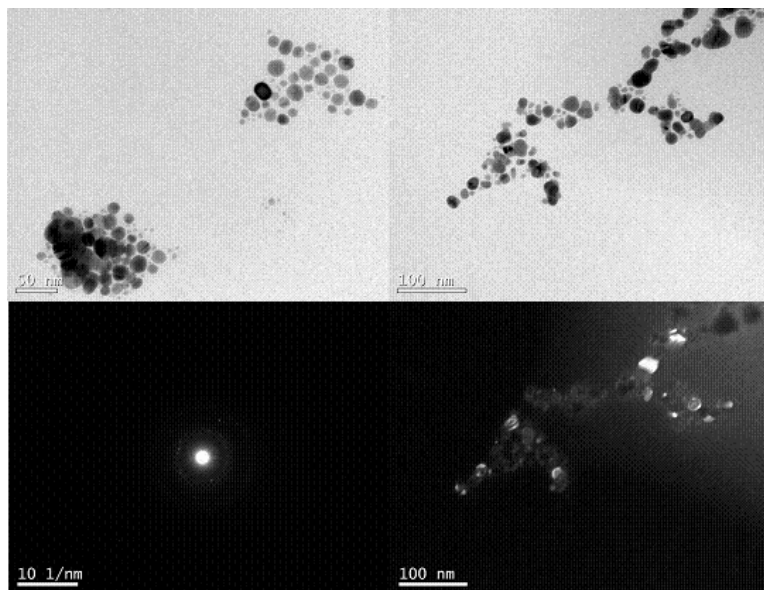


Figura 23: Micrografias de MET da solução PVA 300 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.

Através da primeira imagem por campo claro da Figura 23, construiu-se o histograma da Figura 24, com um total de 84 partículas. Pode-se verificar que 50% das partículas têm diâmetros de 0 a 20 nm, o que está de acordo com os resultados obtidos a partir do ensaio de DLS da Figura 21. Outros 47% das partículas têm diâmetros médios de 68,66 nm, o que também não se distancia muito dos resultados anteriores obtidos por DLS. Essa pequena diferença encontrada entre o ensaio de DLS e a análise da micrografia de MET pode ser oriunda da pequena quantidade de partículas analisadas no segundo ensaio citado, aumentando a probabilidade de erro.

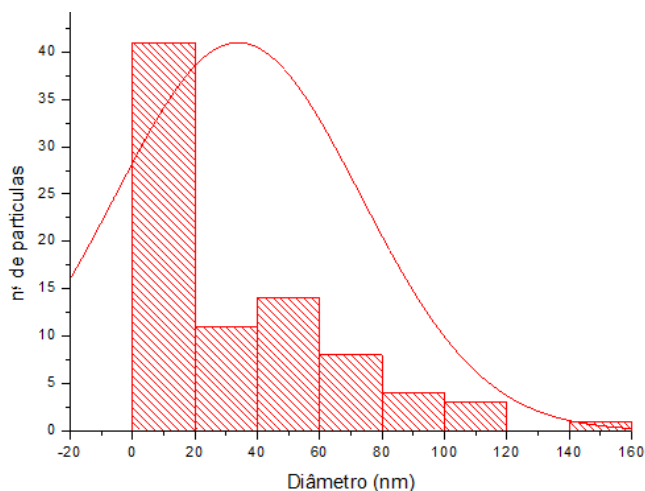


Figura 24: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVA300 a partir da imagem de MET

5.1.2. Dispersão de NPAg PVA500

A análise por espectroscopia de massa revelou uma concentração de prata real para essa dispersão de $487,26 \pm 7,12$.

Na Figura 25 pode-se observar o espectro de UV-Vis dessa dispersão. O pico encontra-se na região 394 nm e o FWHM encontrado foi de 45 nm. A banda pode ser considerada simétrica com uma pequena assimetria de 0,5 nm.

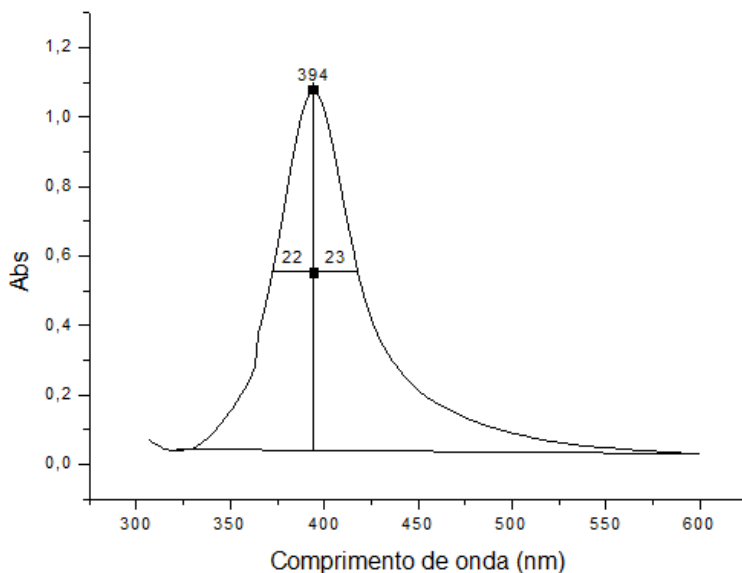


Figura 25: Espectro de UV-visível das NPAG diluídas da dispersão original PVA 500 ppm.

Na Figura 26 pode-se observar o histograma da distribuição do tamanho das partículas obtido através do ensaio de DLS com 84,8% das partículas com diâmetro médio de 37,47 nm e sem a formação de partículas grandes sugerindo aglomerados. A distribuição dos tamanhos é relativamente homogênea com a formação de apenas dois picos (distribuição bimodal).

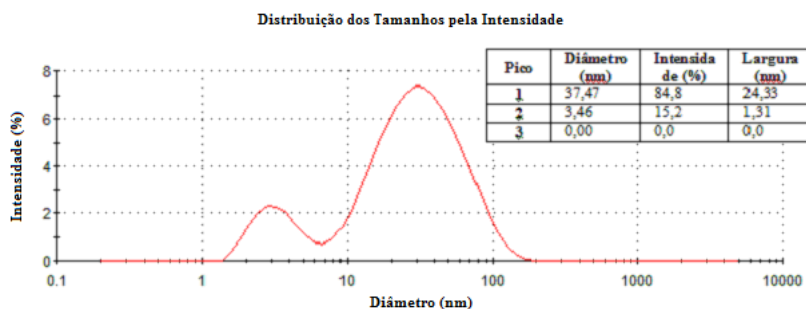


Figura 26: Histograma das NPAG diluídas da dispersão original PVA 500.

A distribuição do potencial Zeta pode ser verificada na Figura 27. Os resultados encontrados foram todos negativos com 60,8% da área do gráfico com leitura de -9,06 mV e 34% com leitura de -30,60 mV. A condutividade medida da dispersão foi de 1,88 mS/cm e o pH de 8,79.

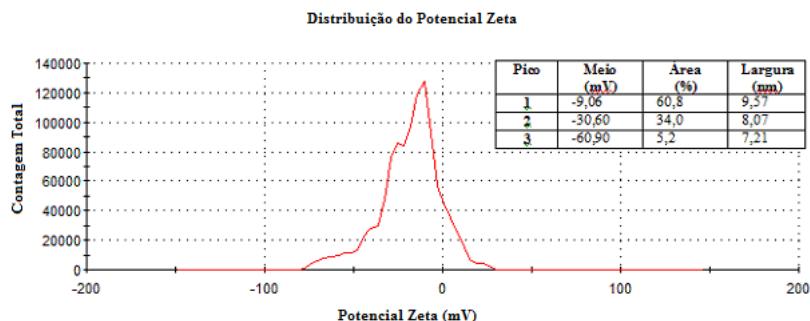


Figura 27: Distribuição do potencial zeta das nanopartículas de prata diluídas da dispersão original PVA 500.

Os resultados das micrografias de MET, Figura 28, mostram em sua maioria partículas esféricas com diâmetros menores que 50 nm, estando de acordo com os resultados encontrados no ensaio de DLS.

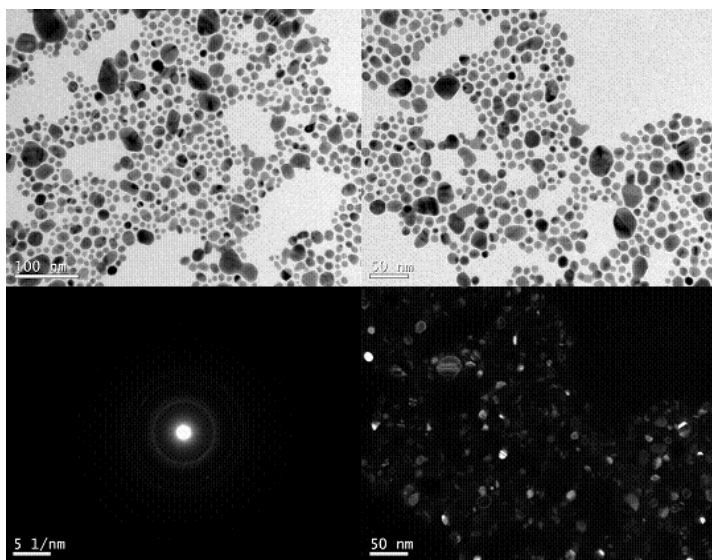


Figura 28: Micrografias de MET da solução PVA 500 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.

Através da segunda imagem por campo claro da Figura 28 construiu-se o histograma da Figura 29 com um total de 468 partículas. O histograma mostra que 80% das partículas têm diâmetro médio de 37,5 nm, resultado esse totalmente de acordo com os valores encontrados no ensaio anterior de DLS.

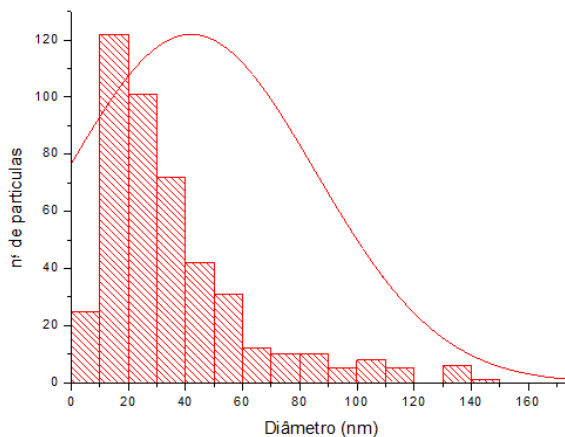


Figura 29: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVA500 a partir da imagem de MET

5.1.3. Dispersão de NPAg PVA1000

A concentração real de nanopartículas de prata medida para essa dispersão, por espectroscopia de massa, foi de $832,51 \pm 19,40$ ppm.

A análise do espectro de UV-Visível, Figura 30, mostra o pico de *plasmon* na região de 396 nm e FWHM de 51 nm. A banda mostrou ligeira assimetria de 2,5 nm.

Na Figura 31 pode-se observar o histograma da distribuição do tamanho das partículas obtido através do ensaio de DLS. Verifica-se que 78,8% das partículas têm diâmetro médio de 32,08 nm e 18,8% com diâmetro médio de 3,55 nm. A distribuição dos tamanhos é relativamente homogênea (com a formação de praticamente somente dois picos), porém, com a presença de aglomerados.

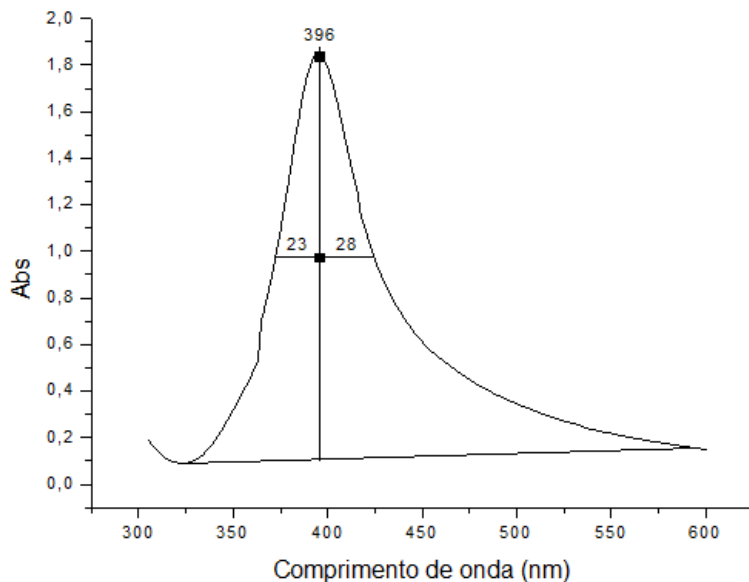


Figura 30: Espectro de UV-visível das NPAG diluídas da solução original PVA1000 ppm.

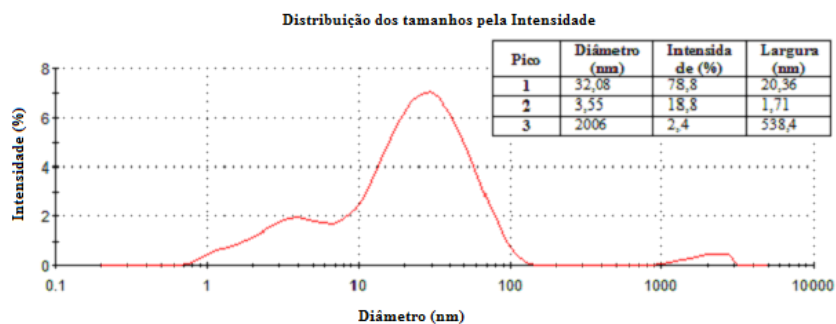


Figura 31: Histograma das NPAG diluídas da solução original PVA1000 ppm.

A distribuição do potencial Zeta pode ser verificada na Figura 32. Os resultados encontrados são negativos com 70,2% da área do gráfico com potencial médio de -29,0 mV e 29,8% da área com potencial médio de -9,65 mV. A condutividade medida da dispersão foi de 1,91 mS/cm e o pH de 9,32.

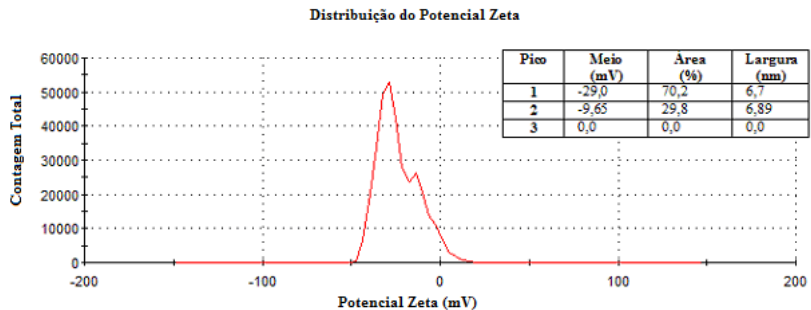


Figura 32: Distribuição do potencial zeta das NPAg PVA 1000.

Os resultados das micrografias de MET, Figura 33, mostram em sua maioria partículas esféricas com diâmetros menores que 50 nm, estando de acordo com o resultado obtido no ensaio de DLS. O aspecto de aglomerados é devido à sobreposição de partículas oriunda da alta concentração de NPAg na solução o que impossibilitou a construção de histogramas a partir dessas imagens.

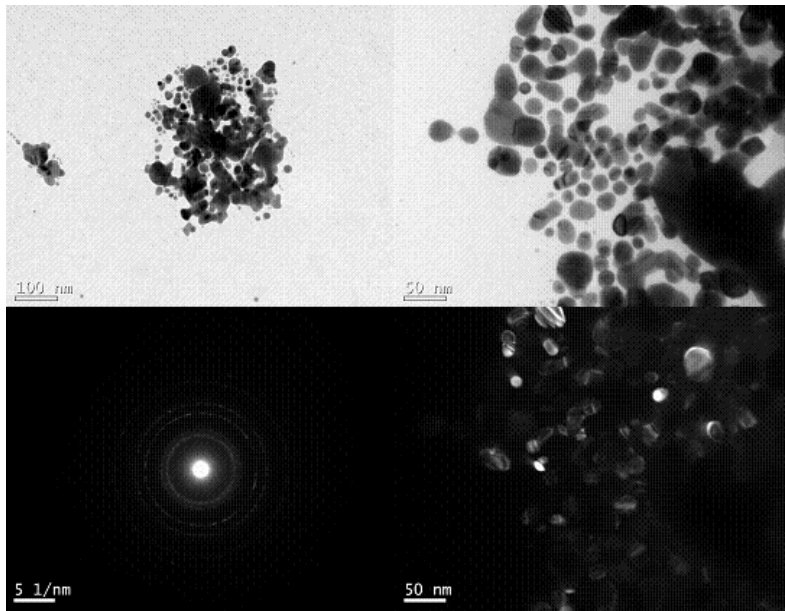


Figura 33: Micrografias de MET da solução PVA 1000 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.

5.1.4. Dispersão de NPAg PVP300

A concentração real de nanopartículas de prata medida para essa dispersão, por espectroscopia de massa, foi de $241,17 \pm 2,42$ ppm.

Na Figura 34 pode-se observar o espectro de UV-Vis dessa dispersão. O pico encontra-se na região de 398 nm e o FWHM é de 58 nm. A banda apresentou uma pequena assimetria de 1 nm.

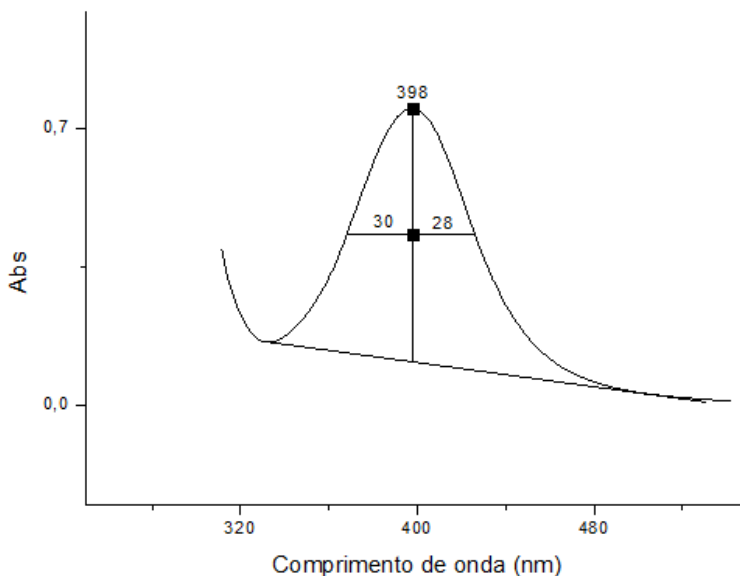


Figura 34: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da solução original PVP 300 ppm.

Na Figura 35 pode-se observar o histograma da distribuição do tamanho das partículas obtido através do ensaio de DLS. A formação de três picos na distribuição do tamanho das partículas mostra certa heterogeneidade nessa distribuição. Verifica-se 65,3% das partículas com diâmetro médio de 10,66 nm e partículas maiores totalizando 28,1% com diâmetro médio de 185,3 nm. Também se pode verificar a presença de aglomerados na leitura de partículas com 1808 nm.

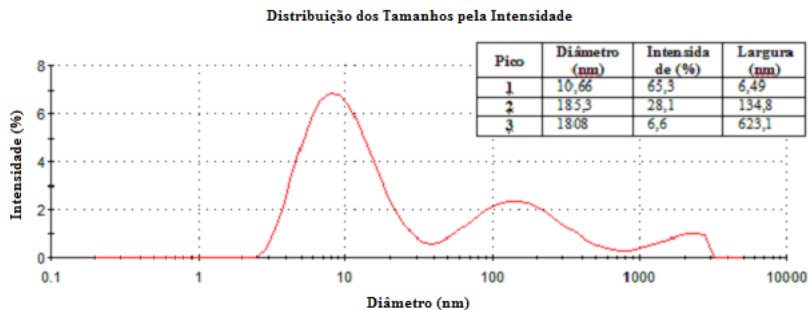


Figura 35: Histograma das NPAg diluídas da solução original PVP 300.

A distribuição do potencial Zeta pode ser verificada na Figura 36. Os resultados são negativos com 48,5% da área do gráfico com potencial de -3,65 mV, 29,4% com potencial de -19,6 mV e 22,1% com potencial de -41,5 mV. A condutividade medida da dispersão foi de 0,90 mS/cm e o pH de 7,43.

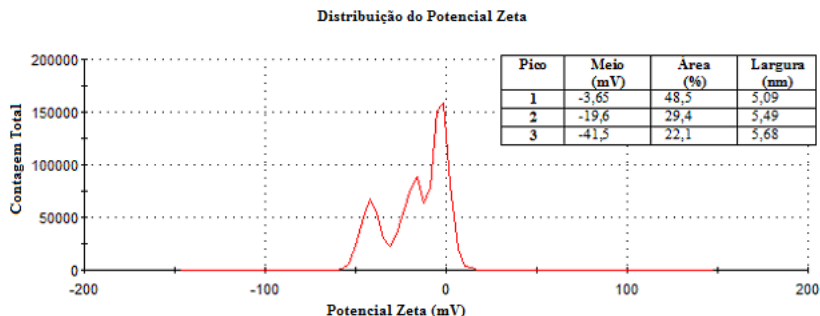


Figura 36: Distribuição do potencial zeta das NPAg PVP 300.

Os resultados das micrografias de MET, Figura 37, mostram em sua maioria partículas esféricas com diâmetros menores que 50 nm, o que vai de acordo com o resultado obtido através do ensaio de DLS.

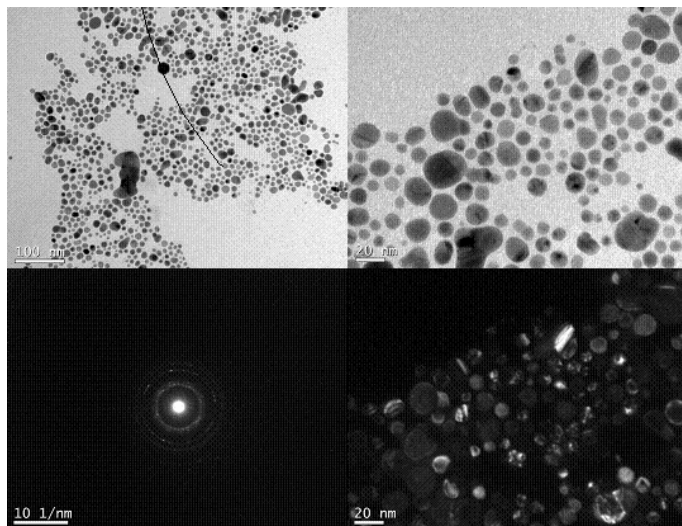


Figura 37: Micrografias de MET da solução PVP 300 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.

A partir da segunda imagem por campo claro da Figura 37 pode-se construir o histograma da Figura 38 com um total de 273 partículas. Verifica-se a partir do histograma que 65% das partículas têm diâmetros médios de 13,3 nm, o que está de acordo com os valores encontrados anteriormente no ensaio de DLS.

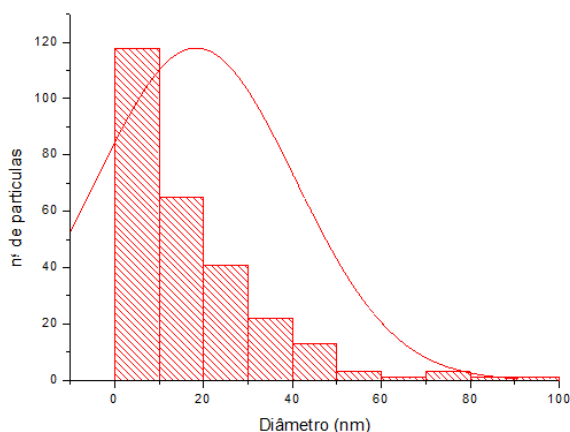


Figura 38: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVP300 a partir da imagem de MET

5.1.5. dispersão de NPAg PVP500

A concentração real de NPAg medida para essa dispersão, por espectroscopia de massa, foi de $507,75 \pm 6,44$ ppm.

Na Figura 39 pode-se observar o espectro de UV-Vis dessa dispersão. O pico encontra-se na região 402 nm e o FWHM é de 64 nm. Verifica-se, também, total simetria da banda.

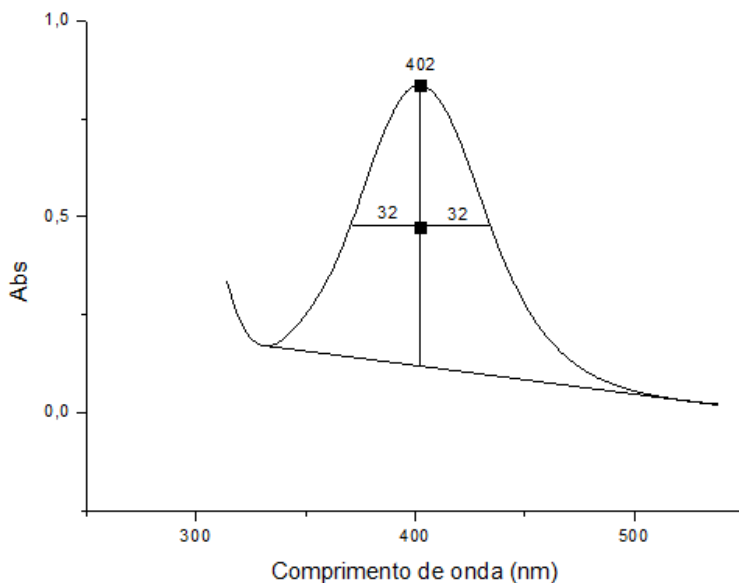


Figura 39: Espectro de UV-visível das nanopartículas de prata diluídas da solução original PVP 500 ppm.

Na Figura 40 pode-se observar o histograma da distribuição do tamanho das partículas obtido através do ensaio de DLS. Obteve-se um pico bastante expressivo com 88% das partículas com diâmetro médio de 72,47 nm. Também se verifica estreita faixa de distribuição do tamanho das partículas, com a formação de apenas dois picos.

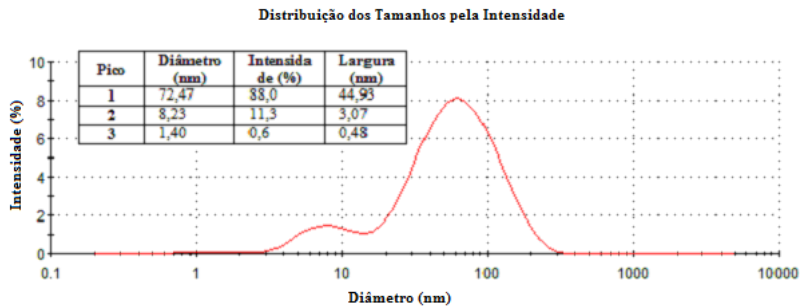


Figura 40: Histograma das NPAg diluídas da dispersão original PVP 500.

A distribuição do potencial Zeta pode ser verificada na Figura 41. Os resultados encontrados são negativos com 57,7% da área com potencial médio de -29,9 mV e 42,3% com potencial médio de -14,5 mV. A condutividade medida da dispersão foi de 0,45 mS/cm e o pH de 8,20.

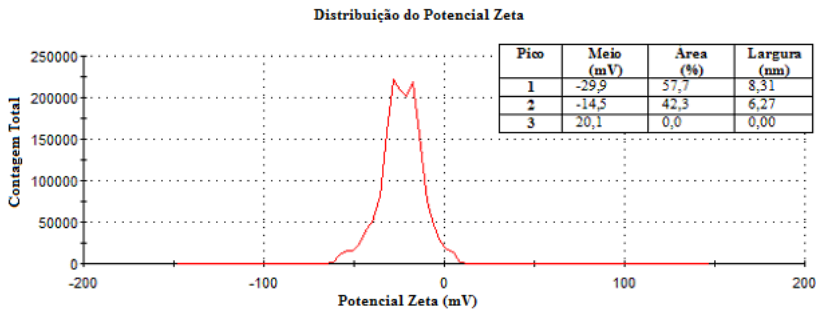


Figura 41: Distribuição do potencial zeta das NPAg diluídas da dispersão original PVP 500.

Os resultados das micrografias de MET, Figura 42, mostram em sua maioria partículas esféricas.

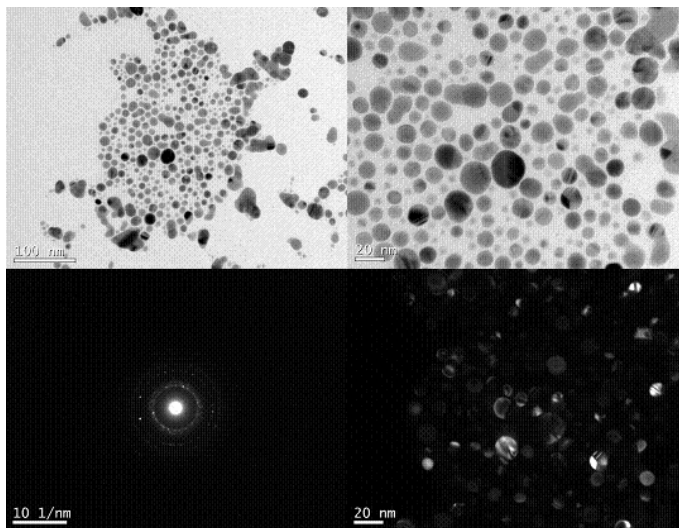


Figura 42: Micrografias de MET da solução PVP 500 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.

A partir da segunda imagem por campo claro da Figura 42 pode-se construir o histograma da Figura 43 com um total de 267 partículas. Verifica-se que 64% das partículas têm diâmetros médios de 65,22 nm o que não se distancia muito dos resultados encontrados anteriormente no ensaio de DLS.

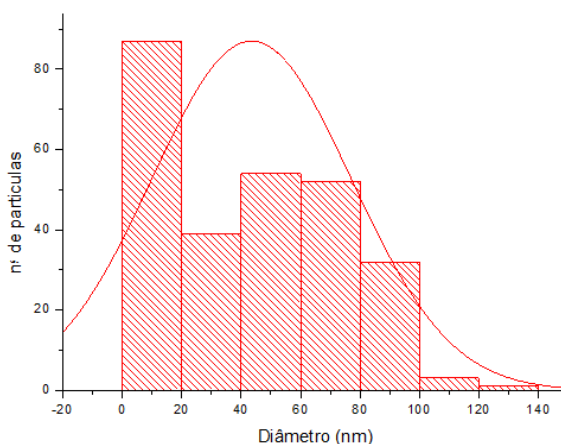


Figura 43: Histograma de distribuição do tamanho das NPAg PVP500 a partir da imagem de MET

5.1.6. Dispersão de NPAg PVP1000

A concentração real de nanopartículas de prata medida para essa dispersão, por espectroscopia de massa, foi de $790,65 \pm 0,17$ ppm.

Na Figura 44 pode-se observar o espectro de UV-Vis dessa dispersão. O pico encontra-se na região 401 nm e o FWHM é de 63 nm. Verifica-se uma pequena assimetria da banda de 1,5 nm.

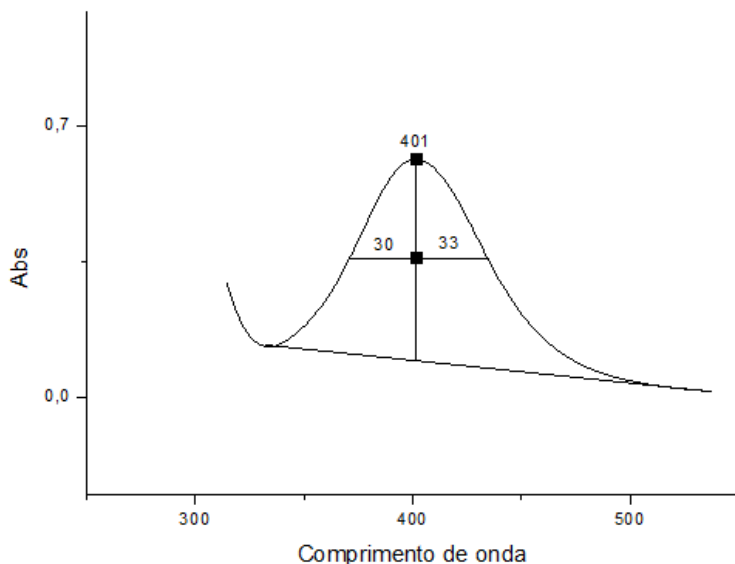


Figura 44: Espectro de UV-visível das NPAg diluídas da solução original PVP 1000 ppm.

Na Figura 45 pode-se observar o histograma da distribuição do tamanho das partículas obtido através do ensaio de DLS. O histograma mostra um pico bastante acentuado totalizando 95,7% das partículas com diâmetro médio de 32,64 nm. Verifica-se também a presença de uma quantidade considerável de aglomerados, com 3,7% das partículas com 1994 nm.

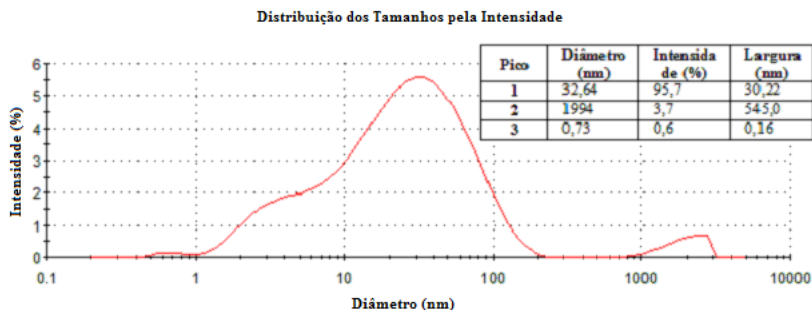


Figura 45: Histograma das NPAg diluídas da solução original PVP 1000.

A distribuição do potencial Zeta pode ser verificada na Figura 46. Os resultados encontrados são em sua maioria negativos com 36,8% da área do gráfico com potencial médio de -21,3 mV, 35,3% com potencial médio de -38,4 mV e uma parcela com valores positivos com 27,5% com potencial médio de 0,83 mV. A condutividade medida da dispersão foi de 0,45 mS/cm e o pH de 9,12.

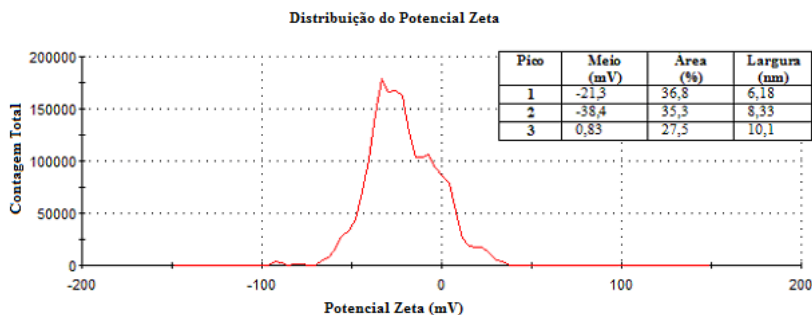


Figura 46: Distribuição do potencial zeta das nanopartículas de prata PVP 1000.

Os resultados das micrografias de MET, Figura 47, mostram em sua maioria partículas esféricas.

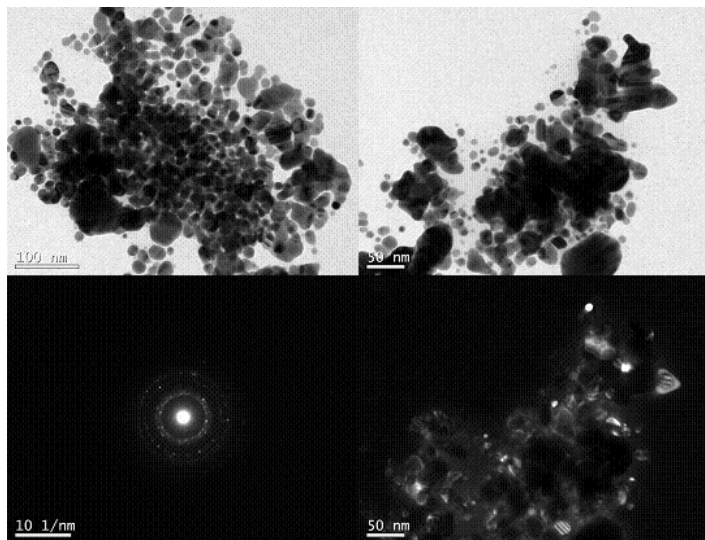


Figura 47: Micrografias de MET da solução PVP 1000 utilizando as técnicas campo claro, campo escuro e difratometria.

5.1.7. Comparação entre os resultados dos ensaios de caracterização

Os resultados dos ensaios de caracterização das NPAg sintetizadas podem ser avaliados comparativamente através da Tabela 8.

Tabela 8: Resultados comparativos dos ensaios de caracterização das NPAg

Ensaio	Caracte- rística	PVA			PVP		
		300	500	1000	300	500	1000
ICP- MS	Concentra- ção real (ppm)	265,2 ± 5,3	487,3 ± 7,1	832,5 ±19,4	241,2 ± 2,4	507,8 ± 6,4	790,6 ± 0,2
UV- Vis	Pico (nm)	395	394	396	398	402	401
	FWHM (nm)	59	45	51	58	64	63
	Assimetria (nm)	2,5	0,5	2,5	1,0	0	1,5
MET	Distribui- ção Diâm. Part.(nm)	20 (50%)	37 (80%)	-	13 (65%)	64 (64%)	-
		69 (47%)	-	-	-	-	-
DLS	Distribui- ção Diâm. Part.(nm)	13 (61%)	37 (85%)	32 (79%)	10 (65%)	72 (88%)	33 (95%)
		91 (30%)	3 (15%)	3 (19%)	185 (28%)	8 (11%)	1994 (3,7%)
		0,7 (5%)	-	2006 (2%)	1808 (7%)	1,4 (0,6%)	0,7 (0,6%)
pH		8,45	8,79	9,32	7,43	8,20	9,12
Pot. Zeta	Condutivi- dade (mS/cm)	1,21	1,88	1,91	0,9	0,45	0,45
	Distribui- ção Potencial Zeta (mV)	-14 (99,6%)	-9 (61%)	-29 (70%)	-4 (48%)	-30 (58%)	-21 (37%)
		-51 (0,4%)	-31 (34%)	-10 (30%)	-20 (29%)	-14 (42%)	-38 (35%)
		-	-61 (5%)	-	-41 (22%)	-	0,8 (28%)

5.1.7.1. Aspecto visual

Uma característica apresentada por nanopartículas de metais nobres é a forte coloração de suas dispersões coloidais (SEGALA *et al.*, 2006). A coloração das emulsões formadas, conforme já mencionado no capítulo I, tem dependência direta das propriedades dimensionais e geométricas das partículas e é devida ao efeito *plasmon* ressonante. As dispersões resultantes da síntese de NPAg em base aquosa nas diversas

concentrações e tanto com o encapsulante PVA como com o encapsulante PVP se mostraram com tonalidade parda, porém límpidas, conforme Figura 48.

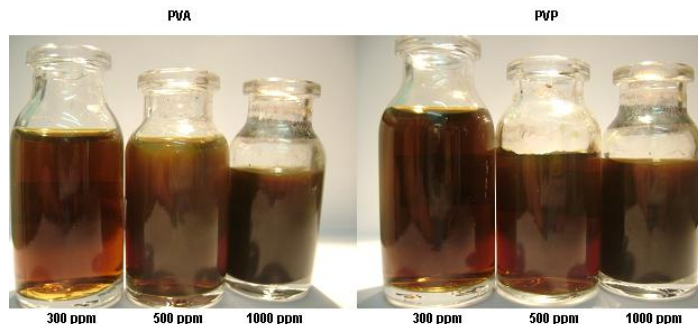


Figura 48: Da esquerda para a direita, soluções com PVA com 300, 500 e 1000 ppm e soluções com PVP com 300, 500 e 1000 ppm.

A coloração escura das dispersões de NPAg sintetizadas sugere a formação de alguns aglomerados de nanopartículas já que, conforme JIN *et al.* (2001), uma solução de NPAg totalmente livre de aglomerados deve ter uma coloração amarela mais clara conforme Figura 49. Porém, observou-se durante alguns experimentos que dispersões com alta concentração de aglomerados se apresentavam bastante turvas, o que não ocorreu nesse experimento. As dispersões com PVA se mostraram ligeiramente mais claras que as dispersões com PVP e, à medida que a concentração de prata foi aumentada, as dispersões se mostraram um pouco mais escuras.



Figura 49: Coloração de uma dispersão de NPAg livre de aglomerados.

A formação de aglomerados responsável pela coloração escura das dispersões de NPAg pode ser comprovada posteriormente através de outros ensaios. Primeiramente pelos ensaios de espectroscopia de UV-Vis, figuras 20, 25, 30, 34, 39 e 44, através do deslocamento dos espectros de absorção em direção a maiores comprimentos de onda, o que sugere aumento do tamanho das partículas ou aglomerados (PENG *et al.*, 2003). Também pelos histogramas dos ensaios de DLS, figuras 21, 31, 35 e 45, verificam-se distribuições de partículas com mais de 1000 nm (com exceção das dispersões PVA500 e PVP500), o que também sugere a formação de aglomerados. As imagens de MET nesse caso não podem ser consideradas, pois por mais que algumas partículas apareçam sobrepostas nas micrografias, não se pode garantir que se trata de um aglomerado formado das NPAg em solução.

5.1.7.2. Concentração das soluções

Primeiramente, pode-se verificar que há uma diferença entre a concentração teórica (calculada através das dosagens dos reagentes) e prática (análise de ICP-MS) das dispersões de NPAg. Os casos em que a concentração prática ficou mais baixa que a teórica podem ser devido à agregação das NPAg nas paredes do recipiente. O caso em que a concentração prática ficou mais alta que a concentração teórica pode ser devido à leitura ter sido feita em um volume com a presença de aglomerados.

5.1.7.3. Espectros de UV-Vis

Com relação aos resultados obtidos a partir dos espectros de UV, segundo SEGALA *et al.* (2006), os comprimentos de onda máximos e largura da banda (FWHM) são dependentes do tamanho, da morfologia e da composição em medidas diferentes. Os picos são o resultado de uma combinação de absorção e espalhamento de luz devido às interações com o campo de *plasmon*. De acordo com a teoria de Mie (KLABUNDE, 2001) apenas uma única banda de *plasmon* é esperada no espectro de absorção de nanopartículas esféricas enquanto partículas anisotrópicas podem dar origem a duas ou mais faixas de *plasmon* dependendo das formas diferentes das nanopartículas. O resultado prático da teoria de Mie é que para partículas de prata menor do que cerca de 40 nm de diâmetro, irá mostrar um forte pico acentuado que está localizado na faixa entre 380 a 420 nm. Baseado nessa teoria pode-se sugerir a formação de NPAg esféricas e menores que 40 nm em todas

as soluções sintetizadas, já que em todos os espectros (figuras 20, 25, 30, 34, 39 e 44) houve a formação de apenas uma banda com picos entre 394 e 402 nm, mais especificamente. O deslocamento da banda de *plasmon* da superfície do metal para a região espectral de maior comprimento de onda, como pode ser observado em todos os espectros, sugere a formação de partículas maiores ou aglomerados.

Segundo Brown *et al.* (2000), quando uma dispersão de nanopartículas é monodispersa (estreita faixa de distribuição de tamanhos) a banda de *plasmon* é simétrica e o valor do FWHM é pequeno. Quando o sistema é polidisperso (larga faixa de distribuição de tamanhos), a banda de *plasmon* é assimétrica, o que sugere que o pico formado na verdade consiste de dois ou mais picos de absorção. Todas as dispersões apresentaram espectros com bandas relativamente simétricas e na mesma faixa de FWHM, o que sugere tamanhos e faixas de distribuição de tamanhos similares entre as dispersões. Porém, de acordo com os resultados, pode-se dizer que as NPAg da dispersão PVA500 com largura de banda de 45 nm devem ser menores que as NPAg da dispersão PVP500 com largura de banda de 64 nm.

5.1.7.4. Histogramas de DLS

As análises de DLS mostram a distribuição dos tamanhos das partículas na solução aquosa. Através dos histogramas das figuras 21, 26, 31, 35, 40 e 45, pode-se avaliar que, com exceção da dispersão PVP500, todas as soluções apresentaram em maior parte uma distribuição de tamanho médio de partícula menor que 40 nm, o que confirma os resultados dos espectros de UV-Vis anteriormente comentados.

A homogeneidade das dispersões quanto à distribuição dos tamanhos de partículas pode ser avaliada através do número de picos formados no histograma, o que sugere que as dispersões mais homogêneas são as PVP1000, PVP500 e PVA500 e a mais heterogênea a PVA300. Esses resultados estão de acordo com os espectros de UV-Vis anteriormente comentados.

5.1.7.5. Histogramas de MET

Através das micrografias de MET foram construídos histogramas dos tamanhos de partículas das dispersões de NPAg, conforme figuras 24, 29, 38 e 43. Todos os histogramas a partir das imagens de MET estão de acordo com os resultados de DLS citados anteriormente.

Não foi possível a construção de histogramas a partir das micrografias das dispersões PVA1000 e PVP1000 devido à alta concentração de nanopartículas, ocasionando a sobreposição das mesmas nas imagens.

5.1.7.6. Medidas do Potencial Zeta

Através das medidas do potencial Zeta pode-se avaliar a estabilidade das dispersões coloidais. Conforme já mencionado anteriormente, valores de potencial Zeta que conferem estabilidade às dispersões são os maiores que 30 e menores que -30 mV e quanto mais próximo de zero mais instável será a dispersão. Analisando-se os potenciais Zeta medidos podem-se verificar resultados ruins na faixa de instabilidade para todas as dispersões.

Segundo FRASÉS, alguns fatores devem ser levados em conta na avaliação do potencial zeta, pois estão diretamente ligados a ele, como pode ser visto a seguir:

- Um dos fatores mais importantes que afetam o potencial Zeta, como já mencionado anteriormente, é o pH das soluções. Numa curva de Potencial Zeta versus pH, o potencial será positivo em pH baixo e negativo em pH elevado. O ponto onde o Potencial Zeta é zero é chamado de isoelétrico e, como já mencionado anteriormente, é o ponto na qual o sistema coloidal é menos estável. Uma curva típica do potencial Zeta versus o pH pode ser vista na Figura 50. Nela tem-se o pH próximo de 6 como sendo o isoelétrico. Essa amostra é estável em pH inferior a 4 ou em pH superior a 8. Encontraríamos instabilidade nos valores de pH entre 4 e 8, pois os valores de Potencial Zeta estariam nas faixas de instabilidade entre -30 e 30mV (como também já visto anteriormente). O pH das dispersões ficou entre 7,4 e 9,2 e nessa faixa o potencial Zeta é negativo, o que está de acordo com os resultados obtidos com o deslocamento das curvas para valores de potencial Zeta negativos. Nesse caso, somente a dispersão PVP300 apresentou pH abaixo de 8 na faixa da instabilidade, porém as demais dispersões também apresentaram resultados ruins nas medidas de potencial Zeta.

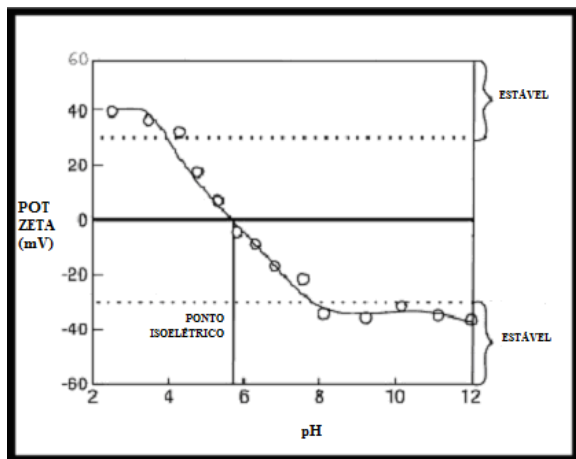


Figura 50: Curva típica do potencial Zeta versus pH (Malvern Instruments).

- Outro fator que está diretamente ligado à estabilidade das dispersões coloidais é a concentração de íons em solução e pode ser calculado pela força iônica do meio. Quanto maior a força iônica do meio, mais comprimida é a dupla camada. A valência dos íons também influencia na espessura da camada dupla, pois íons de maior valência comprimem mais a dupla camada do que íons de menor valência. Íons inorgânicos podem interagir com superfícies carregadas de duas maneiras distintas: adsorção de íons não específicos onde eles não têm nenhum efeito no ponto isoelétrico e adsorção de íons específicos, que leva a uma alteração no valor do ponto isoelétrico. Segundo KIM *et al.* (2007) na solução coloidal de NPAg existem íons nitrato e borato adsorvidos na superfície das NPAg o que resulta em um caráter levemente negativo na carga das nanopartículas.

- E finalmente, a concentração de um aditivo em particular na solução, como surfactantes iônicos ou polímeros também, pode afetar o potencial zeta.

5.1.7.7. Micrografias de MET

Através das micrografias de MET das figuras 23, 28, 33, 37, 42, e 47 pode-se confirmar os resultados encontrados nos espectros de UV-Vis comentados anteriormente, com NPAg esféricas de tamanhos predominantemente menores que 40 nm para todas as dispersões.

Nas imagens por difratometria, observa-se a formação de alguns anéis que, como já visto anteriormente, está relacionado com a policristalinidade das partículas. Os espaços visualizados entre as NPAg podem ser atribuídos ao encapsulante utilizado durante a síntese (PVA ou PVP).

5.1.7.8. Estabilidade de prateleira das dispersões de NPAg

Para avaliar a estabilidade das dispersões de NPAg preparadas e comparar com os resultados obtidos através das leituras dos potenciais Zeta, foi feito um novo ensaio de ICP-MS 4 meses após a preparação das dispersões, conforme Tabela 9.

Tabela 9: Variação das concentrações das dispersões de NPAg após 4 meses de estabilidade de prateleira

Dispersões	PVA300	PVA500	PVA1000	PVP300	PVP500	PVP1000
Concentração inicial (ppm)	265,18 ± 5,33	487,26 ± 7,12	832,51 ± 19,40	241,17 ± 2,42	507,75 ± 6,44	790,65 ± 0,17
Concentração final (ppm)	212,22 ± 3,45	420,10 ± 9,34	577,96 ± 6,98	210,97 ± 8,44	431,56 ± 0,87	550,43 ± 5,23
Variação da Concentração (ppm)	52,96	67,16	254,55	30,2	76,19	240,22
Variação da Concentração (%)	19,9	13,8	30,6	12,5	15,0	30,4

Pode-se observar que tanto as dispersões preparadas com encapsulante PVA quanto as dispersões preparadas com encapsulante PVP apresentam a mesma tendência de decaimento das concentrações. Observa-se também que as dispersões com concentrações de 300 e 500 ppm têm pequena queda, comparando-se com as dispersões com concentração de 1000 ppm.

Através dos resultados apresentados nos ensaios de potencial Zeta podia-se esperar extrema variação da concentração das dispersões de NPAg após 4 meses de estabilidade. Porém, avaliando-se os resultados apresentados na Tabela 8 verifica-se que a variação da concentração não foi tão drástica o que sugere eficácia na estabilização estérica oriunda dos estabilizantes PVA e PVP.

5.2. AVALIAÇÃO DAS NPAg EM TINTA LÍQUIDA

5.2.1. Aspecto das tintas

A mistura da resina acrílica hidroxilada com as soluções de NPAg com PVA e com PVP se mostrou totalmente homogênea sem separação de fases ou formação de grumos já que ambas estão em meio aquoso.

Um ponto importante a ser observado é que tintas utilizadas em ambientes que requerem controle microbiológico são geralmente de colorações claras, principalmente brancas. Devido à coloração escura das soluções de NPAg as tintas preparadas com essas soluções ficaram ligeiramente amareladas, conforme pode ser visto na Figura 51. Porém, na indústria de tintas são comuns as tintas brancas não serem feitas somente com pigmento branco, mas sim com pequenos toques de outros pigmentos e, com isso, o amarelecimento devido à solução contendo NPAg pode ser corrigido sem grandes problemas.

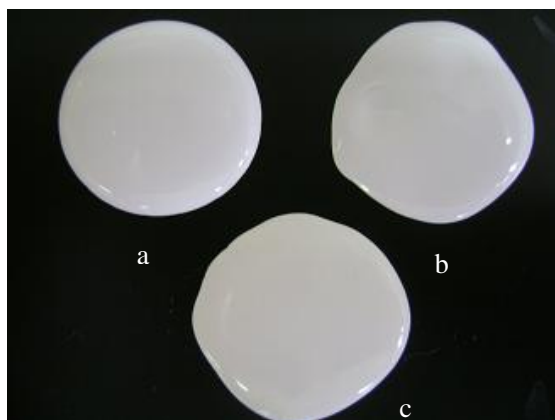


Figura 51: Diferença de cor das tintas devido às NPAg. (a) componente A referência e (b) componente A PVA, (c) componente A PVP.

5.2.2. Avaliação da estabilidade

5.2.2.1. Estabilidade acelerada

Após o ensaio de estabilidade acelerada, assim como na tinta referência, não houve formação de grumos ou sedimentação nas tintas

com PVA e com PVP. Nas três formulações houve pequena formação de pele, o que é comum em tintas hidrossolúveis. As variações da massa (Δm) e viscosidade ($\Delta \eta$) após o ensaio podem ser visualizadas na Tabela 10.

Tabela 10: Variações de massa e viscosidade após ensaio de estabilidade acelerada

Amostras	Massa (g)			Viscosidade (KU)		
	m_i	m_f	Δm	η_i	η_f	$\Delta \eta$
Componente A referência	150,0	149,8	0,2	59	61	2
Componente A PVA	150,0	149,5	0,5	61	63	2
Componente A PVP	150,0	149,7	0,3	59	62	3

As pequenas variações de massa são devido a não vedação completa dos recipientes.

As variações de viscosidade das tintas com NPAG foram praticamente as mesmas que a do componente A referencial negativo e ficaram dentro dos limites aceitáveis mostrando que não há tendência à instabilidade da tinta com a adição das dispersões de PVA500 e PVP500.

5.2.2.2. Estabilidade de prateleira

Na estabilidade de prateleira as amostras não apresentaram sedimentação, formação de pele ou formação de grumos. As variações da massa (Δm) e viscosidade ($\Delta \eta$) após o ensaio podem ser visualizadas na Tabela 11. As variações de viscosidade também estão dentro dos limites aceitáveis e as variações de massa também ocorreram por falha na vedação dos recipientes.

Tabela 11: Variações de massa e viscosidade após ensaio de estabilidade de prateleira

Amostras	Massa (g)			Viscosidade (KU)		
	m_i	m_f	Δm	η_i	η_f	$\Delta \eta$
Componente A referência	150,0	149,7	0,3	59	60	1
Componente A PVA	150,0	149,9	0,1	61	59	2
Componente A PVP	150,0	149,9	0,1	59	61	2

5.3. AVALIAÇÃO DAS NPAg NO FILME CURADO

5.3.1. Aspecto do filme de tinta

As tintas preparadas com as NPAg apresentaram boa aplicabilidade, isentas de problemas de contaminação como o aparecimento de crateras. Como pode ser visto na Figura 52 e também como já esperado, os filmes aplicados das tintas com as NPAg se mostraram amarelados quando comparados com a tinta referência.

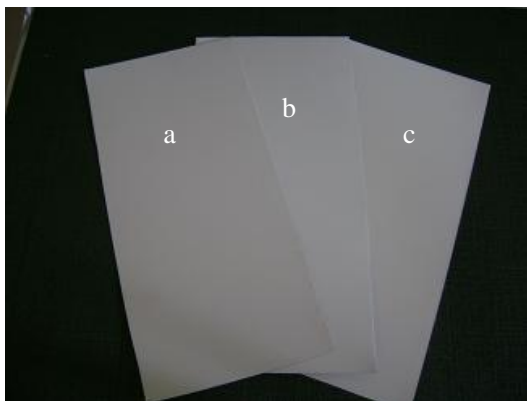


Figura 52: Diferença de cor dos filmes aplicados devido às NPAg. (a) componente A PVA, (b) componente A referencial negativo, (c) componente A PVP.

5.3.2. Determinação da espessura do filme

Todos os corpos de prova aplicados com os vernizes ficaram com espessuras de camada seca entre 35 e 40 micrômetros para que pudessem ser feitos os ensaios comparativos.

5.3.3. Ensaio em câmara de radiação UV-B

Foram retirados corpos de prova do ensaio da câmara de radiação UV-B com 360 e 1500 horas. Os corpos de prova se apresentavam livres de bolhas, trincas ou regiões de deslocamento do filme de tinta.

5.3.4. Avaliação da variação do brilho

Foram feitas leituras do brilho antes de ser feito o ensaio em câmara de radiação UV-B e após esse ensaio, sendo que foram retirados painéis com 360 e 1500 horas de teste, conforme já mencionado anteriormente. Foram comparadas as médias das medidas do brilho dos corpos de prova aplicados com amostra PVA500 (componente A PVA + componente B), com a amostra PVP500 (componente A PVP + componente B) e com a amostra referencial negativo (componente A referencial negativo + componente B), conforme Tabela 12. Pode-se avaliar que a tendência à queda do brilho é a mesma para todas as situações, concluindo-se que a nanoprata não tende a influenciar na alteração do brilho das tintas.

Tabela 12: Comparativo da média do brilho dos corpos de prova após ensaio em câmara de radiação UV-B.

Tempo em câmara UV-B (horas)	0	360	1500
Tinta referencial negativo (UB)	75	65	54
Tinta PVA500 (UB)	76	67	55
Tinta PVP500 (UB)	75	67	55

5.3.5. Avaliação da alteração de cor

Além da alteração do brilho, outra característica avaliada após ensaio em câmara de radiação UV-B foi a alteração de cor através da análise espectrofotométrica. As leituras dos espectros dos corpos de prova foram feitas antes e após o ensaio para análise comparativa e os resultados dos desvios já são calculados a partir da referência medida antes de entrar em teste. O iluminante utilizado para os ensaios foi luz do dia D65, e os resultados das médias dos desvios dos corpos de prova são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados das médias dos desvios da cor lidos através do ensaio de espectrofotometria de cor

Tempo em câmara UV-B (horas)	Amostra	ΔL	Δa	Δb
360	Componente A referencial negativo	-0,40	0,22	-0,87
	Componente A PVA	-0,50	-0,11	0,40
	Componente A PVP	-0,55	-0,12	0,38
1500	Componente A referencial negativo	-0,53	0,29	-0,89
	Componente A PVA	-0,62	-0,21	1,25
	Componente A PVP	-0,62	-0,26	1,18

Pode-se avaliar através dos resultados uma forte tendência ao amarelecimento das tintas formuladas com NPAG quando comparadas com o referencial negativo. Através do Δb verifica-se que o referencial negativo tende a ficar azulado com o tempo enquanto que as tintas com NPAG, tanto com PVA quanto com PVP, tendem a amarelar. Esse é um resultado bastante negativo já que o amarelecimento é uma consequência indesejada na indústria de tintas, ainda mais se tratando de uma tinta acabamento poliuretânica.

Outra mudança de comportamento com a adição da NPAG é que a tinta referencial negativo tende a ficar avermelhada enquanto que a tinta com NPAG tende a ficar esverdeada (Δa).

De acordo com o ΔL , em todas as situações testadas a tinta tende a escurecer.

5.3.6. Avaliação da eficiência biocida

5.3.6.1. Conteúdo Microbiano

Como indicado na Tabela 14, todas as amostras avaliadas mostraram nível de crescimento “0”, o que comprova que as mesmas se encontravam livres de contaminações microbiológicas antes de se iniciarem os testes.

Tabela 14: Avaliação do conteúdo microbiológico

Amostras	Meios de culturas					TSB Enrichment
	TSA	MA	SDA	PDA	YM	TSA
Referencial negativo	0	0	0	0	0	-
Referencial positivo	0	0	0	0	0	-
PVA500	0	0	0	0	0	-
PVP500	0	0	0	0	0	-

Legenda: Nível de crescimento:

- = Sem crescimento
- + = Crescimento
- 0 = Sem crescimento
- 1 = Traços de crescimento
- 2 = Baixo crescimento
- 3 = Crescimento moderado
- 4 = Crescimento elevado

5.3.6.2. Preservação In-Can

Os resultados da avaliação da preservação “in-can” são apresentados na Tabela 15. Pode-se observar que não há crescimento nas amostras PVA500 e PVP500 comprovando a eficácia das NPAg nesse ensaio na concentração utilizada. As imagens dos resultados do teste no 28º dia podem ser vistas na Figura 53.

Tabela 15: Avaliação da resistência contra a deterioração microbiológica para preservação “in-can”

Amostra	Chalenge – “In-can”					
	Dias					
	1º dia	3º dia	7º dia	14º dia	21º dia	28º dia
	I		R	R		
Referencial Negativo	0	3	2	2	1	1
Referencial Positivo	0	0	0	0	0	0
PVA500	0	0	0	0	0	0
PVP500	0	0	0	0	0	0

Legenda:

I: Dia do inóculo, esgotamento realizado antes da inoculação;

R: Dia do reinóculo, esgotamento realizado antes da reinoculação.

Níveis de crescimento:

0 = Sem crescimento

1 = Traços de crescimento (1-9 colônias por esgotamento).

2 = Baixo crescimento (10-99 colônias por esgotamento).

3 = Crescimento moderado (mais de 100 colônias, porém é possível distinguí-las).

4 = Crescimento elevado (continuidade de crescimento não sendo possível distinguir as colônias).

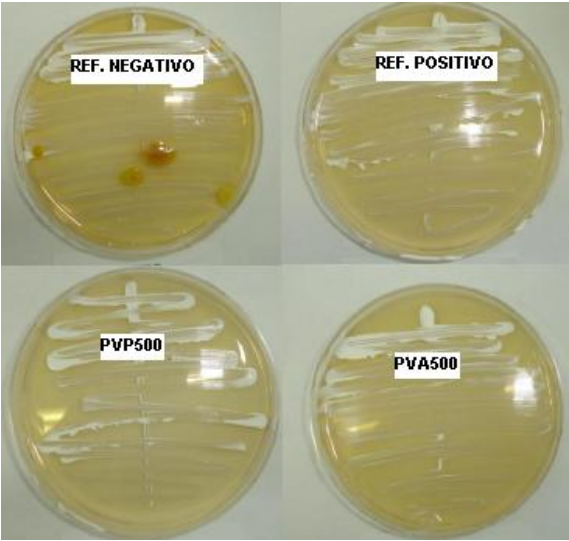


Figura 53: Resultados do ensaio de preservação “in-can” no 28º dia de teste.

5.3.6.3. Four-Week Agar Plate Test: Resistência a Fungos

Conforme Tabela 16, tanto a amostra PVA500 como a amostra PVP500 mostram resultados muito similares ao branco, sugerindo que as NPAg nas concentrações utilizadas nos testes não mostram eficácia contra o crescimento de fungos em filme curado, tanto no filme não lixiviado como no filme lixiviado.

Tabela 16: Avaliação da resistência contra a deterioração por fungos

Amostra	Taxas de Crescimento ⁽¹⁾							
	Inóculo Misto ⁽²⁾							
	Não lixiviado				Lixiviado			
Semana(s)	1	2	3	4	1	2	3	4
Referencial Negativo	9	10	10	10	9	10	10	10
Referencial Positivo	0	0	0	0	0	0	0	0
PVA500	5	8	10	10	2	6	10	10
PVP500	5	7	10	10	6	9	10	10

Observações:

1. Taxas de crescimento estão numa escala de “0 a 10”, “0” corresponde à completa ausência de crescimento na superfície do corpo de prova, “10” corresponde à completa cobertura por fungos na superfície do corpo de prova.
2. Mistura de suspensão de esporos de *Aspergillus niger* (ATCC 6275) e *Penicillium funiculosum* (ATCC 11797).

Estudos, como o feito por PANACEK *et al.* (2009), demonstram a eficiência das NPAg contra fungos. Uma justificativa para os resultados acima descritos seria a concentração insuficiente de NPAg no filme de tinta. Sabe-se que os fungos têm metabolismos muito mais lentos do que as bactérias e por isso requerem concentrações mais altas de biocidas para serem inibidos.

Nas Figuras 54 e 55 podem ser vistas as imagens dos corpos de prova após a quarta semana de ensaio. O resultado ideal é o corpo de prova encontra-se livre de fungos enquanto o crescimento ocorre por todo o restante do volume de teste, conforme imagens do teste do referencial positivo. Esse comportamento indica que o biocida não está lixiviando e está atuando somente na superfície do filme de tinta. Nas demais amostras (referencial negativo, PVA500 e PVP500) houve o crescimento de fungos por toda a extensão dos corpos de prova, demonstrando a ineficiência fungicida nesses filmes de tinta.

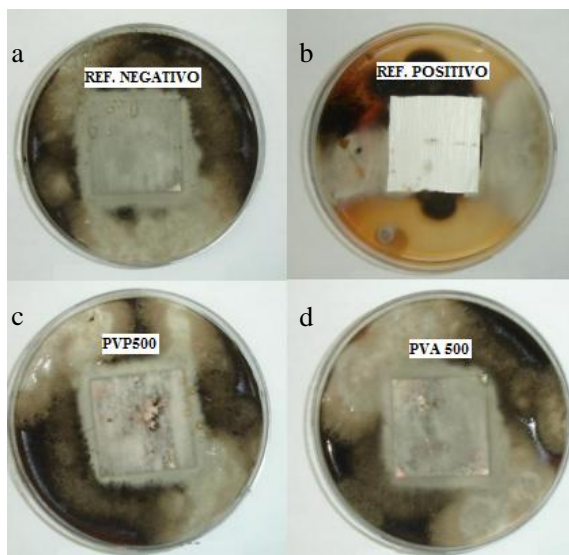


Figura 54: Resultado dos testes de resistência a fungos sem lixiviação, (a) referencial negativo, (b) referencial positivo, (c) amostra PVP500 e (d) amostra PVA500.

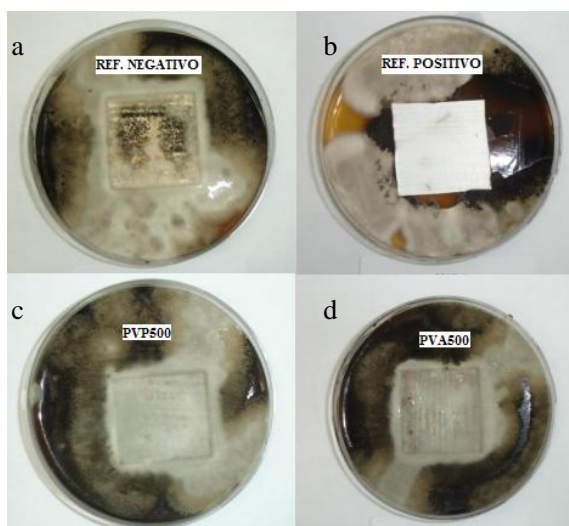


Figura 55: Resultado dos testes de resistência a fungos com lixiviação, (a) referencial negativo, (b) referencial positivo, (c) amostra PVP500 e (d) amostra PVA500.

5.3.6.4. Resistência a Bactérias

Pode-se avaliar através das Tabelas 17 e 18 a eficácia das NPAg, na concentração utilizada, contra o crescimento de bactérias conforme o método utilizado. A norma diz que a amostra testada é eficiente quando a atividade antimicrobiana é ≥ 2 e, se forem observados os valores para o ensaio contra a bactéria *Staphylococcus aureus* pode-se avaliar que os resultados das amostras PVA500 e PVP500 estão bem próximos de 2, sugerindo que a concentração de NPAg utilizada nas amostras, 100 $\mu\text{g/mL}$, está próxima à concentração inibitória mínima (CIM). Esse valor pode ser considerado relativamente elevado já que, de acordo com Panacek *et al.* (2006), as NPAg mostram atividade biocida com concentrações abaixo de 2 $\mu\text{g/mL}$ e pode ser devido à dificuldade de migração das NPAg para a superfície do filme devido à alta reticulação do sistema ou também devido ao tamanho das NPAg já que, segundo Morones *et al.* (2005), apenas partículas muito pequenas (em torno de 10 nm) têm efeito biocida efetivo.

Tabela 17: Avaliação da resistência contra crescimento da bactéria *Staphylococcus aureus*

Amostras	Média do número de células viáveis de <i>Staphylococcus aureus</i> (UFC/mL)	Atividade Antimicrobiana*
Referencial Negativo (tempo inicial)	$3,3 \times 10^5$	-
Referencial Negativo (após 24 h)	$2,1 \times 10^4$	-
Referencial Positivo (após 24h)	< 10	> 4
PVA500 (após 24h)	$4,0 \times 10^1$	2,72
PVP500 (após 24h)	$5,2 \times 10^1$	2,61

*Atividade antimicrobiana = $\log(\text{Referencial Negativo após 24h} / \text{amostra teste após 24h})$

Tabela 18: Avaliação da resistência contra crescimento da bactéria *Escherichia coli*

Amostras	Média do número de células viáveis de <i>Escherichia coli</i> (UFC/mL)	Atividade Antimicrobiana*
Referencial Negativo (tempo inicial)	2,3 x 10 ⁶	-
Referencial Negativo (após 24 h)	2,9 x 10 ⁵	-
Referencial Positivo (após 24h)	< 10	> 5
PVA500 (após 24h)	2,7 x 10 ²	3,03
PVP500 (após 24h)	3,2 x 10 ²	2,95

*Atividade antimicrobiana = log(Referencial Negativo após 24h / amostra teste após 24h)

5.3.7. Avaliação da lixiviação das NPAg

O ensaio de ICP-MS realizado na água de imersão dos corpos de prova aplicados com as tintas contendo NPAg não detectou nenhum traço de prata, conforme Figura 56, o que sugere que as NPAg não tendem a migrar do filme de tinta seca para o ambiente através da umidade. A linha azul mostra a banda formada pela solução padrão de prata a 10 ppm e a linha vermelha mostra a banda formada pela dispersão PVA500 diluída 100 vezes, comprovando a presença de prata nessa dispersão. Para as amostras da água deionizada utilizada nas imersões, da água da imersão dos corpos de prova aplicados com tinta sem NPAg, da água da imersão dos corpos de prova aplicados com a tinta PVA500 e da água da imersão dos corpos de prova aplicados com a tinta PVP500 não houve formação de nenhuma banda, mostrando que não há presença de prata nessas amostras.

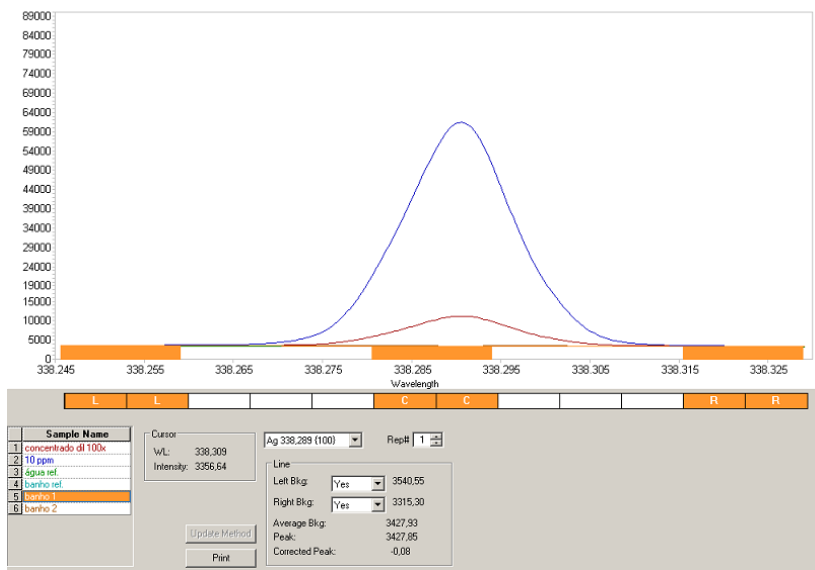


Figura 56: Interface do software de ICP-MS utilizado para avaliar a lixiviação das NPAg do filme de tinta curado.

Legenda:

10 ppm = solução padrão de prata a 10 ppm;
 concentrado dil 100x = dispersão PVA 500 diluída 100x;
 água ref = água deionizada utilizada na imersão;
 banho ref = amostra da imersão dos corpos de prova aplicados com tinta sem NPAg;
 banho 1 = amostra da imersão dos corpos de prova aplicados com a tinta PVA500;
 banho 2 = amostra da imersão dos corpos de prova aplicados com a tinta PVP500.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizada a síntese e a caracterização de dispersões de NPAg em meio aquoso utilizando-se dois encapsulantes diferentes, PVA e PVP, e diferentes concentrações teóricas de prata, 300, 500 e 1000 ppm. Posteriormente as dispersões de NPAg foram adicionadas a uma tinta poliuretânica hidrossolúvel com o intuito de atuarem como agentes biocidas.

A partir dos ensaios de caracterização pode-se concluir que as nanopartículas sintetizadas nas três diferentes concentrações e com os dois diferentes encapsulantes apresentaram características muito similares. Em todos os casos diagnosticou-se a formação de partículas esféricas, em sua maioria menores que 40 μm , resultando em dispersões com coloração escura e formação de poucos agregados.

Quanto à estabilidade das dispersões sintetizadas, também em todos os casos a estabilização eletrostática se mostrou ineficiente segundo os resultados de potencial zeta. Por outro lado, meses após a preparação das dispersões de nanopartículas a concentração das mesmas não havia variado muito, o que sugere que a estabilização estérica advinda dos encapsulantes se mostrou eficiente.

As dispersões de NPAg se mostraram bastante compatíveis com as matérias-primas utilizadas para a confecção das amostras de tintas e não causaram nenhum tipo de instabilidade segundo os testes de estabilidade acelerada e de prateleira. Também no filme de tinta aplicado não houve a formação de crateras oriundas de possível contaminação da tinta pelas dispersões de NPAg ou tendência à fosqueamento. Porém, a forte coloração das dispersões de NPAg mostrou interferência na cor final da tinta, dificultando a formulação de cores claras e, em exposição à radiação UV-B, o efeito fotocatalítico sofrido pelas NPAg leva ao amarelecimento do filme de tinta, um efeito bastante indesejado na indústria de tintas.

Nas avaliações microbiológicas as NPAg demonstraram eficiência satisfatória nos ensaios de preservação “in-can” (ASTM D2574-94) e de resistência às bactérias em filme curado (JIS Z 2801).

Na concentração utilizada, as NPAg não se mostraram eficientes no ensaio de resistência a fungos, obtendo-se resultados muito próximos aos resultados obtidos com o referencial negativo.

Na avaliação da lixiviação das NPAg do filme de tinta obtiveram-se resultados positivos. Quando se fala de tintas, principalmente para

pintura de exteriores, é interessante que o biocida seja muito pouco lixiviável para garantir a proteção do filme de tinta por maiores períodos de tempo. Também pensando na questão ambiental, é interessante a não migração desses componentes para evitar a bioacumulação.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros seria interessante conseguir-se sintetizar NPAg com concentrações mais elevadas. Comumente, na indústria de tintas, as doses de biocidas utilizadas variam de 0,1 a 1% do volume total do sistema. Com essas baixas concentrações, possíveis impactos indesejados dos biocidas no filme de tinta, como interferência no percentual de sólidos ou na resistência, podem ser minimizados.

Trabalhar na síntese de nanopartículas de prata com diâmetros menores do que os utilizados nessa pesquisa e também com diferentes formatos.

Realização de estudos visando melhorar a estabilidade coloidal “eletroestérica”, a partir da estabilização eletrostática aliada à estabilização estérica.

Avaliar o efeito biocida das NPAg em diferentes sistemas poliméricos com diferentes densidades de reticulação.

Pesquisar mecanismos de migração das nanomartículas para a superfície do filme de tinta, visando uma maior efetividade da ação das NPAg como biocidas.

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABID, J. P. Laser Induced Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Metal Nanoparticles. 2003. 231 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Institut de chimie moléculaire et biologique - École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Lausanne, 2003.

AHMADI T. S.; WANG Z. L.; GREEN T. C.; HENGLEIN A.; EL-SAYED M. Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles. *Science*, 272, 1996, 1924-1926.

BIJU, V.; ITOH, T.; ANAS, A.; SUJITH, A.; ISHIKAWA, M. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 2008, 2469–2495.

BONIFÁCIO, Leonardo da Silva. Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: uma abordagem química. 2006, 116 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo.

BREGGIN, L.; FALKNER, R.; JASPERS, N.; PENDERGRASS, J. and PORTER, R. Securing the Promise of Nanotechnologies. *Royal Institute of International Affairs*, 2009.

BRUNT, K. Silver – The New Wave Biocide. *Polimer Paint Colour Journal*, 184, 2004, 507-509.

CAPELLETTI, R. Stability of biocides on wet state and dry film paints by HPLC. *11º Congress International of Paints - ABRAFATI*, 2009.

CHO, K. H.; PARK, J. E.; OSAKA, T.; PARK, S. G. The Study of Antimicrobial Activity and Preservative Effects of Nanosilver Ingredient. *Electrochimica Acta*, 51, 2005, 956-960.

CHOI, O.; DENG, K. K.; KIM, N. J.; ROSS, L. JR.; SURAMPALLI, R. Y.; HU, Z. The Inhibitory Effects of Silver Nanoparticles, Silver Ions, and Silver Chloride Colloids on Microbial Growth. *Water Research*, 42, 2008, 3066-3074.

COWAN, M. M. Antimicrobial Efficacy of Silver-Zeolite Matrix Coating on Stainless Steel. *J. Ind. Microbiol. Journal of Biotechnology*, 30, 2003, 102-106.

CURTIN, P. "Safety Agency Lacks Risk Data, Report Says," *Washington Post*, August 17, 2009.

DAVIDSON, K.; MOYER, B.; RAMANATHAN, K.; PREUSS, A.; POMPER, B. Formulating coatings with silver-based antimicrobials: a systematic approach. *JCT Coatings Tech*, 4, 2007, 56-62.

FAIRBANKS, M. Uso de biocidas aumenta para prevenir o ataque microbiológico a diversos produtos. Conjuntura favorece o uso de blends em vez do lançamento de novas moléculas. Disponível em: <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd395/biocidas1.htm>; Data de acesso: 17/05/2010.

FALK, U. Preservation of Coatings with Silver. *PCI Magazine*, 2008.

FAZANO, C. A. Tintas: métodos de controle de pinturas e superfícies. 5º ed. São Paulo: Hemus, 1998.

FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia. Fazenda – Vol. 2 – São Paulo: Texto Novo, 2006.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1, 1992, 60-64.

FRASÉS, S. Nanoparticle characterization using light scattering technologies. Disponível em: http://www.ioc.fiocruz.br/peptides2008/pdf/light_scattering.pdf; Data de acesso: 03/04/2011.

FUNG, M. C; BOWEN, D. L. Silver products for medical indications: risk-benefit assessment. *Journal of Toxicology and Clinical Toxicology*, 34, 1996, 119-126.

GERANIO, L.; HEUBERGER, M.; NOWACK, B. The Behavior of Silver Nanotextiles during Washing. *Environmental Science & Technology*, 43, 2009, 8113-8118.

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. Tratamento de Superfície e Pintura. Rio de Janeiro: IBS/SBCA, 2003.

HORACEK, G.; LINDNER, W. Antibacterial Dry Film Protection for Interior Coatings. *PCI Magazine*, 2008.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. – Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chemical Communications*, 7, 2001, 617-618;

JIN, R.; CAO, Y. W.; MIRKIN, C. A.; KELLY, K. L.; SCHATZ, G. C.; ZHENG, J. G. PhotoInduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms. *Science*, 94, 2001, 1901–1903.

JORGE, B. Espaço de cor Lab. Disponível em:
<http://brunofilipejorge.blogspot.com/2011/01/espaco-de-cor-lab.html>
 Data de acesso: 03/03/2011.

KACZMAREK, H. e PODGÓRSKI, A. Photochemical and thermal behaviours of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide composites. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2007a, 939-946.

KACZMAREK, H. e PODGÓRSKI, A. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 191, 2007b, 209–215.

KAPOOR S.; LAWLESS D.; KENNEPOHL P.; MEISEL D.; SERPONE N.; Reduction and aggregation of silver ions in aqueous gelatin solutions. *Langmuir*, 10, 1994, 3018-3022.

KIM, J. S.; KUK, E.; YU, K. N.; KIM, J.; PARK, S. J.; LEE, H. J. ET AL. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 3, 2007, 95-101.

KLABUNDE, K. J. – Nanoscale materials in chemistry, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001;

KLASEN, H. J. A historical review of the use of silver in the treatment of burns. *Burns*, 26, 2000, 131-138.

KUMAR, A.; VEMULA, P. K.; AJAYAN, P. M.; JOHN, G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints base don vegetal oil. *Nature materials*, 7, 2008, 236-241.

LEITE, M. S. – Diferenças Estruturais em Nanopartículas de Ag e Au Coloidais, Dissertação de Mestrado – Unicamp – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: formation and color, Copyright: *Elsevier Ltda*, 2004.

MATTEUCCI, A. J. How to choose a correct biocide system for paints. *11º Congress International of Paints - ABRAFATI*, 2009.

MORONES, J. R.; ELECHIGUERRA, J. L.; CAMACHO, A.; RAMIREZ, J. T.; The Bacterial Effect of Silver Nanoparticles. *Nanotechnology*, 16, 2005; 2346-2353.

NOWACK, B.; BUCHELI, T. D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, 150, 2007, 5–22.

NUNES, L. P. Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva. 2º ed. Rio de Janeiro, Interciência, 1998.

PAIS, A. "Einstein on Planck: 1905. The Rayleigh-Einstein-Jeans Law." §19b in *Subtle is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein*. New York: Oxford University Press, 1982, 372-375.

PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 26, 2007, 1712-1720.

PANACEK, A.; KVITEK, L.; PRUCEK, R.; KOLAR, M.; VECEROVA, R.; PIZUROVA, N. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization and their antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry*, 110, 2006, 16248-16253.

PANACEK, A.; KOLAR, M.; VECEROVÁ, R.; PRUCEK, R.; SOUKUPOVÁ, J.; KRYSTOF, V.; HAMAL, P.; ZBORIL, R.; KVÍTEK, L. Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp. *Biomaterials*, 30, 2009, 6333-6340.

PENG, X.; YU, W. W.; QU, L.; GUO, W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 15, 2003, 2854 – 2860.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 2008, 76-83.

ROBINSON, B. V.; SULLIVAN, F. M.; BORZELLECA, J. F.; SCHWARTZ, S. L. PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of polyvinylpyrrolidone (povidone). London: Lewis Publishers, 1990, 209.

SANTOS, O. K. Nanopartículas de prata estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas, Qualificação de pós-doutorado em química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

SEGALA, K. – Fabricação de um introdutor de cateter e uma cânula de sucção cirúrgica com polímero anti-séptico impregnado por nanopartículas de prata, Qualify – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SEGALA, K.; DUTRA, R. L.; OLIVEIRA, E. M. N.; ROSSI, L. M.; PAULA, M. M. S.; FRANCO, C. V. Characterization of poly-{trans-[RuCl₂(vpy)₄]-styrene-4-vinylpyridine} impregnated with silver nanoparticles in non aqueous medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 2006, 1679-1682.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 2009, 83-96.

SONAI, G. G. - Preparação e caracterização de nanopartículas de Prata em meio aquoso e orgânico, com impregnação em borrachas de silicone contendo RuCl₂(vpy)₄ para fim antimicrobiano, Trabalho de conclusão de curso – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for gram-negative bacteria. *J Colloid Interface*, 275, 2007, 177-182.

SONG, H. Y.; KO, K. K.; OH, L. H.; LEE, B. T. Fabrication of Silver Nanoparticles and their Antimicrobials Mechanisms. *European Cells and Materials*, 11, 2006, 58.

GENTRY, S. T.; FREDERICKS, S. J.; KRCHNAVEK, R. Controlled Particle Growth of Silver Sols through the Use of Hydroquinone as a Selective Reducing Agent. *Langmuir*, 25, 2009, 2613-2621.

TAKAHASHI, D. F.; CARNEVALI, J. Novo fungicida de amplo espectro de ação para preservação de filme curado em tintas base água. ABRAFATI, 2009.

TANIGUCHI, N. "On the Basic Concept of 'Nano-Technology'," Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II. *Japan Society of Precision Engineering*, 1974.

TAO, A.; SINSEMSUKSAKU, P.; YANG, P. Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures. *Angewandte Chemie*, 45, 2006, 4597-4601.

TESSIER, P. M.; VELEV, O. D.; KALAMBUR, A. T.; RABOLT, J. F.; LENHOFF, A. M.; KALER, E. W. Assembly of gold nanostructured films template by colloidal crystals and use in surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 122, 2000, 9554-9555.

WANG, H.; QIAO, X.; CHEN, J.; WANG, X.; DING, S. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 94, 2005, 449-453.

WILEY, B.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver. *Chemistry – A European Journal*, 11, 2005, 454–463;

YOON, K.; BYEON, J. H.; PARK, J.; HWANG, J. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 373, 2007, 572–575.

ZEREN, S.; PREUSS, A.; KONIG, B. Checkmate for Microbes: Biocides Based on Silver Íons. *Ciba Specialty Chemicals*, 2005.

ZIELINSKA, A.; SKWAREK, A.; ZALESKA, A.; GAZDA, M.; HUPKA, J. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. *Procedia Chemistry*, 1, 2009, 1560–1566.

The Royal Society and the Royal Academy of Engineering. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, 2004. Disponível em: <http://www.nanotec.org.uk/report/Nano%20report%202004%20fin.pdf>. Data de acesso: 10/11/2009.

Efeito Tyndall. In Infopédia, Porto: Porto Editora, 2003-2010. Disponível em: [http://www.infopedia.pt/\\$efeito-tyndall](http://www.infopedia.pt/$efeito-tyndall). Data de acesso: 20/01/2011.

Jornal da Ciência. “Governança e planejamento são prioridades para a nanotecnologia”. Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br> ; Data de acesso: 31/05/10.

Nanotechnology Consumer Product Inventory. *Washington, DC*. Disponível em: <http://www.nanotechproject.org/consumerproducts>; Data de acesso: 31/05/2010.

Lux Research and Scientific. The EU-funded Observatory Nano. Disponível em: <http://www.observatory-nano.eu/project/>;

[19] *Owing to delays driven by the difficulty of assessing developments in novel technologies, the time it takes for USPTO to reach a decision has increased from an average of 33 months in 1985 to 47 months in 2005 (Lux Research 2008)*;

Technical Note - Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes. Malvern Instruments. Disponível em: www.malwen.co.uk; Data de acesso: 31/05/2010.

Technical Note – Zeta Potencial: An Introduction in 30 Minutes. Malvern Instruments. Disponível em: www.malwen.co.uk; Data de acesso: 31/05/2010.

ANEXO

ANEXO I: PREPARO DAS NPAg EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

1 – NPAg PVP 300 ppm e PVA 300 ppm

300mg/L

$$M = \frac{m}{MM.V} = \frac{0,3g}{107g.mol^{-1}.1L} = 0,0028mol.L^{-1} \rightarrow Ag^0$$

$$0,0028mol.L^{-1} = \frac{m}{170g.mol^{-1}.0,15L} = 0,0714g \rightarrow AgNO_3$$

$$0,0028mol.L^{-1} = \frac{m}{294,1g.mol^{-1}.0,15L} = 0,123g \rightarrow Citrato$$

$$0,0056mol.L^{-1} = \frac{m}{37,83g.mol^{-1}.0,15L} = 0,031g \rightarrow Borohidreto$$

3% de PVP ou PVA \rightarrow 0,1g de PVP ou PVA em 33,0mL de água

2 – NPAg PVP 500 ppm ou PVA 500 ppm

500mg/L

$$M = \frac{m}{MM.V} = \frac{0,5g}{107g.mol^{-1}.1L} = 0,00467mol.L^{-1} \rightarrow Ag^0$$

$$0,00467mol.L^{-1} = \frac{m}{170g.mol^{-1}.0,15L} = 0,120g \rightarrow AgNO_3$$

$$0,00467mol.L^{-1} = \frac{m}{294,1g.mol^{-1}.0,15L} = 0,206g \rightarrow Citrato$$

$$0,00934mol.L^{-1} = \frac{m}{37,83g.mol^{-1}.0,15L} = 0,0529g \rightarrow Borohidreto$$

3% de PVP ou PVA → 0,1g de PVP ou PVA em 33,0mL de água

3 – NPAg PVP 1000 ppm ou PVA 1000 ppm

1000mg/L

$$M = \frac{m}{MM.V} = \frac{1,0g}{107g.mol^{-1}.1L} = 0,009345mol.L^{-1} \rightarrow Ag^0$$

$$0,009345mol.L^{-1} = \frac{m}{170g.mol^{-1}.0,15L} = 0,238g \rightarrow AgNO_3$$

$$0,009345mol.L^{-1} = \frac{m}{294,1g.mol^{-1}.0,15L} = 0,412g \rightarrow Citrato$$

$$0,001869mol.L^{-1} = \frac{m}{37,83g.mol^{-1}.0,15L} = 0,1060g \rightarrow Borohidreto$$

3% de PVP ou PVA→ 0,1g de PVP ou PVA em 33,0mL de água